

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014129667

WPI Acc No: 2001-613877/ 200171

XRAM Acc No: C01-183837

XRPX Acc No: N01-458254

Developer, image forming method using the same, and process cartridge

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|---------------|------|----------|--------------|------|----------|----------|
| JP 2001235891 | A | 20010831 | JP 200043676 | A | 20000221 | 200171 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 200043676 A 20000221

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|---------------|------|--------|----------------|--------------|
| JP 2001235891 | A | | 78 G03G-009/08 | |

Abstract (Basic): JP 2001235891 A

NOVELTY - The developer including at least toner particles including at least a binding resin and a colouring agent, inorganic fine particles having the number average size of primary particles of 50 - 500 nm, and conductive fine particles having a coagulated matter of the primary particles, includes 15 - 60 number % of particles of 1.00 - less than 2.00 micron m, and 15 - 70 number % of particles of 3.00 - less than 8.96 micron m in the distribution of grain size on the basis of the number of pieces within a range of particles size of 0.60 - less than 159.21 micron m.

DETAILED DESCRIPTION - The particles of above 8.96 micron m is included by 0 - 20 number % in the above distribution of grain size.

USE - Effectively used in a copying machine, a printer, a facsimile and a plotter.

pp; 78 DwgNo 0/10

Title Terms: DEVELOP; IMAGE; FORMING; METHOD; PROCESS; CARTRIDGE

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08

International Patent Class (Additional): G03G-005/047; G03G-005/05;

G03G-005/147; G03G-009/083; G03G-009/09; G03G-015/02; G03G-015/16;

G03G-021/18

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Polymer Indexing (PS):

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-235891
(P2001-235891A)

(43) 公開日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード [*] (参考) |
|---------------------------------------|-------|--------------|--------------------------|
| G 0 3 G 9/08 | | G 0 3 G 9/08 | 2 H 0 0 3 |
| | 3 7 1 | | 3 7 1 2 H 0 0 5 |
| | 3 7 4 | | 3 7 4 2 H 0 3 2 |
| | 3 7 5 | | 3 7 5 2 H 0 6 8 |
| 5/047 | | 5/047 | 2 H 0 7 1 |
| 審査請求 未請求 請求項の数163 O L (全 78 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2000-43676 (P2000-43676)

(22) 出願日 平成12年2月21日 (2000.2.21)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 吉田 聡

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 谷川 博英

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100085006

弁理士 世良 和信 (外1名)

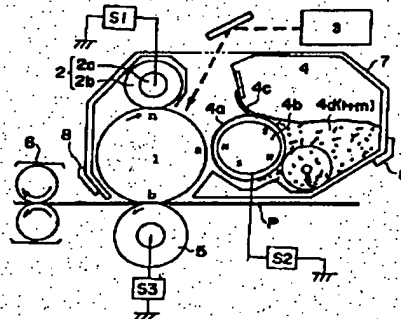
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 現像剤並びに該現像剤を用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】 良好な現像同時クリーニング画像形成を可能とする現像剤、並びに、それを用いる画像形成方法、画像形成装置及びプロセスカートリッジを提供する。

【解決手段】 結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、1次粒子の個数平均径が4~50nmである無機微粉末と、1次粒子の個数平均径が50~500nmであり、かつ1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末とを少なくとも有し、0.60μm以上159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00μm以上2.00μm未満の粒径範囲の粒子を15~60個数%含有し、かつ3.00μm以上8.96μm未満の粒径範囲の粒子を15~70個数%含有することを特徴とする現像剤を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、1次粒子の個数平均径が4～50nmである無機微粉末と、1次粒子の個数平均径が50～500nmであり、かつ1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末とを少なくとも有し、0.60μm以上159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00μm以上2.00μm未満の粒径範囲の粒子を15～60個数%含有し、かつ3.00μm以上8.96μm未満の粒径範囲の粒子を15～70個数%含有することを特徴とする現像剤。

【請求項2】 前記現像剤が、0.60μm以上159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、8.96μm以上の粒子を0～20個数%含有していることを特徴とする請求項1に記載の現像剤。

【請求項3】 前記現像剤が、0.60μm以上159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00μm以上2.00μm未満の粒径範囲の粒子を20～40個数%含有することを特徴とする請求項1または2に記載の現像剤。

【請求項4】 前記現像剤が、0.60μm以上159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00μm以上2.00μm未満の粒径範囲の粒子の現像剤中の含有量をA個数%、2.00μm以上3.00μm未満の粒径範囲の粒子の含有量をB個数%とすると、次式

$$A > 2B$$
を満足することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の現像剤。

【請求項5】 前記現像剤が、0.60μm以上159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00μm以上15.04μm未満の粒径範囲での下記式で示される個数分布の変動係数 K_n が、5～40であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の現像剤。

個数分布の変動係数 $K_n = (S_n / D1) \times 100$

〔式中、 S_n は3.00μm以上15.04μm未満の粒径範囲での個数分布の標準偏差を表し、 $D1$ は3.00μm以上15.04μm未満の粒径範囲での個数基準の平均円相当径(μm)を表す。〕

【請求項6】 前記現像剤が、0.60μm以上159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00μm以上15.04μm未満の粒径範囲での下記式より求められる円形度 a が0.90以上である粒子を90～100個数%含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の現像剤。

円形度 $a = L_0 / L$

〔式中、 L_0 は粒子の投影像と同じ面積をもつ円の周囲長を表し、 L は粒子の投影像の周囲長を表す。〕

【請求項7】 前記現像剤が、0.60μm以上15

9.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00μm以上15.04μm未満の粒径範囲での円形度 a が0.90以上である粒子を93～100個数%含有することを特徴とする請求項6に記載の現像剤。

【請求項8】 前記現像剤が、0.60μm以上159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00μm以上15.04μm未満の粒径範囲での下記式より求められる円形度分布の標準偏差SDが0.045以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の現像剤。

標準偏差 $SD = \{ \sum (a_i - a_m)^2 / n \}^{1/2}$

〔式中、 a_i は3.00μm以上15.04μm未満の粒径範囲における各粒子の円形度を表し、 a_m は3.00μm以上15.04μm未満の粒子の粒径範囲の平均円形度を表し、 n は3.00μm以上15.04μm未満の粒径範囲の全粒子数を表す。〕

【請求項9】 前記現像剤が、現像剤中で0.6～3μmの粒径の導電性微粉末をトナー粒子100個あたり5～300個有することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の現像剤。

【請求項10】 前記現像剤の前記導電性微粉末の含有量が現像剤全体の1～10質量%であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の現像剤。

【請求項11】 前記導電性微粉末の抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の現像剤。

【請求項12】 前記導電性微粉末の抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の現像剤。

【請求項13】 前記導電性微粉末が非磁性であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の現像剤。

【請求項14】 前記導電性微粉末が、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の酸化物を含有していることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の現像剤。

【請求項15】 前記現像剤の前記無機微粉末の含有量が現像剤全体の0.1～3.0質量%であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の現像剤。

【請求項16】 前記無機微粉末が、少なくともシリコンオイルで処理されたものであることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の現像剤。

【請求項17】 前記無機微粉末が、少なくともシラン化合物で処理されると同時に、又は、シラン化合物による処理後にシリコンオイルで処理されたものであることを特徴とする請求項16に記載の現像剤。

【請求項18】 前記無機微粉末が、シリカ、チタニア及びアルミナから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の現像剤。

剤。

【請求項19】 前記現像剤が、磁場 79.6 kA/m における磁化の強さが $10 \sim 40 \text{ Am}^2/\text{kg}$ である磁性現像剤であることを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載の現像剤。

【請求項20】 像担持体を帯電する帯電工程と、前記帯電工程において帯電された像担持体の帯電面に、画像情報を静電潜像として書き込む潜像形成工程と、前記静電潜像を現像剤によりトナー画像として可視化する現像工程と、前記トナー画像を転写材に転写する転写工程を有し、これら各工程を繰り返して画像形成を行う画像形成方法において、

前記現像剤は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、1次粒子の個数平均径が $4 \sim 50 \text{ nm}$ である無機微粉末と、1次粒子の個数平均径が $50 \sim 500 \text{ nm}$ であり、1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末とを少なくとも有し、 $0.60 \mu\text{m}$ 以上 $159.21 \mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、 $1.00 \mu\text{m}$ 以上 $2.00 \mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子を $15 \sim 60$ 個数%含有し、かつ $3.00 \mu\text{m}$ 以上 $8.96 \mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子を $15 \sim 70$ 個数%含有する現像剤であり、

前記帯電工程は、像担持体と像担持体に接触する帯電部材との当接部に、少なくとも前記導電性微粉末を含む前記現像剤の成分が介在した状態で、前記帯電部材に電圧を印加することにより、像担持体を帯電する工程であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項21】 前記帯電工程において、前記当接部に介在する現像剤成分全体に対する導電性微粉末の含有比率が、前記現像剤に含有される前記導電性微粉末の含有比率よりも高いことを特徴とする請求項20に記載の画像形成方法。

【請求項22】 前記現像工程が、前記静電潜像を可視化するとともに、前記トナー画像を前記転写材に転写した後に前記像担持体表面に残留している現像剤を回収する工程であることを特徴とする請求項20又は21に記載の画像形成方法。

【請求項23】 前記帯電部材の表面における移動速度と前記像担持体の表面における移動速度との間に相対的速度差を設けることを特徴とする請求項20～22のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項24】 前記帯電部材と前記像担持体とが、それらの対向する表面において互いに逆方向に移動することを特徴とする請求項20～23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 前記帯電工程が、少なくとも表層が発泡体からなるローラー部材に電圧を印加することにより、前記像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項20～24のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項26】 前記帯電工程が、アスカーC硬度が2

5～50のローラー部材に電圧を印加することにより、前記像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項20～25のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項27】 前記帯電工程が、体積固有抵抗が $10^3 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ のローラー部材に電圧を印加することにより、前記像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項20～26のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項28】 前記帯電工程が、導電性を有するブラシ部材に電圧を印加することにより、前記像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項20～24のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項29】 前記像担持体の最表面層における体積抵抗が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする請求項20～28のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項30】 前記像担持体の最表面層が、金属酸化物導電性微粒子が少なくとも分散された樹脂層であることを特徴とする請求項20～29のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項31】 前記像担持体の表面の水に対する接触角が85度以上であることを特徴とする請求項20～30のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項32】 前記像担持体の最表面層が、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂及びポリオレフィン系樹脂から選ばれる1種以上の材料からなる滑剤微粒子が少なくとも分散された層であることを特徴とする請求項20～31のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項33】 前記現像工程が、前記像担持体に対して $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ の離間距離で対向して設置された、前記現像剤を担持する現像剤担持体から、前記現像剤を前記像担持体に転移させることにより静電潜像を現像する工程であることを特徴とする請求項20～32のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項34】 前記現像工程が、現像剤担持体上に前記現像剤を $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の密度で担持させることにより現像剤層を形成し、この現像剤層から前記現像剤を前記像担持体に転移させることにより静電潜像を現像する工程であることを特徴とする請求項20～33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項35】 前記現像工程が、前記像担持体に対して所定の離間距離で対向して配置された、前記現像剤を担持する現像剤担持体上に、前記現像剤からなり前記離間距離よりも薄い現像剤層を形成し、前記現像剤層から現像剤を電氣的に前記像担持体表面に転移させることにより静電潜像を現像する工程であることを特徴とする請求項20～34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項36】 前記現像工程が、前記現像剤を担持する現像剤担持体と前記像担持体との間に、少なくともピークツーピークの電界強度が $3 \times 10^6 \sim 10 \times 10$

6 V/mであり、周波数が100～5000 Hzの交流電界を現像バイアスの印加により形成し、前記像担持体の静電潜像を前記現像剤によって現像する工程であることを特徴とする請求項20～35のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項37】 前記転写工程が、前記現像工程によって形成されたトナー画像を中間転写体に転写した後に、前記転写材に再転写する工程であることを特徴とする請求項20～36のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項38】 前記転写工程が、前記転写材を介して前記像担持体に当接する転写部材によって、前記現像工程によって形成されたトナー画像を前記転写材に転写する工程であることを特徴とする請求項20～37のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項39】 前記現像剤が、0.60 μm以上15.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、8.96 μm以上の粒子を0～20個数%含有していることを特徴とする請求項20～38のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項40】 前記現像剤が、0.60 μm以上15.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μm以上2.00 μm未満の粒径範囲の粒子を20～40個数%含有することを特徴とする請求項20～39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項41】 前記現像剤が、0.60 μm以上15.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μm以上2.00 μm未満の粒径範囲の粒子の現像剤中の含有量をA個数%、2.00 μm以上3.00 μm未満の粒径範囲の粒子の含有量をB個数%とするとき、次式

$$A > 2B$$

を満足することを特徴とする請求項20～40のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項42】 前記現像剤が、0.60 μm以上15.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲での下記式で示される個数分布の変動係数Knが、5～40であることを特徴とする請求項20～41のいずれかに記載の画像形成方法。

$$\text{個数分布の変動係数 } Kn = (Sn/D1) \times 100$$

〔式中、Snは3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲での個数分布の標準偏差を表し、D1は3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲での個数基準の平均円相当径(μm)を表す。〕

【請求項43】 前記現像剤が、0.60 μm以上15.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲での下記式より求められる円形度aが0.90以上である粒子を90～100個数%含有することを特徴とする請求項20～42のいずれかに記載の画像形成方法。

$$\text{円形度 } a = L_0 / L$$

〔式中、 L_0 は粒子の投影像と同じ面積をもつ円の周囲長を表し、 L は粒子の投影像の周囲長を表す。〕

【請求項44】 前記現像剤が、0.60 μm以上15.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲での円形度aが0.90以上である粒子を93～100個数%含有することを特徴とする請求項43に記載の画像形成方法。

【請求項45】 前記現像剤が、0.60 μm以上15.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲での下記式より求められる円形度分布の標準偏差SDが0.045以下であることを特徴とする請求項20～44のいずれかに記載の画像形成方法。

$$\text{標準偏差 } SD = \{ \sum (a_i - a_m)^2 / n \}^{1/2}$$

〔式中、 a_i は3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲における各粒子の円形度を表し、 a_m は3.00 μm以上15.04 μm未満の粒子の粒径範囲の平均円形度を表し、 n は3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲の全粒子数を表す。〕

【請求項46】 前記現像剤が、現像剤中で0.6～3 μmの粒径の導電性微粉末をトナー粒子100個あたり5～300個有することを特徴とする請求項20～45のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項47】 前記現像剤の前記導電性微粉末の含有量が現像剤全体の1～10質量%であることを特徴とする請求項20～46のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項48】 前記導電性微粉末の抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項20～47のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項49】 前記導電性微粉末の抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項20～48のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項50】 前記導電性微粉末が非磁性であることを特徴とする請求項20～49のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項51】 前記導電性微粉末が、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の酸化物を含有していることを特徴とする請求項20～50のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項52】 前記現像剤の前記無機微粉末の含有量が現像剤全体の0.1～3.0質量%であることを特徴とする請求項20～51のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項53】 前記無機微粉末が、少なくともシリコンオイルで処理されたものであることを特徴とする請求項20～52のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項54】 前記無機微粉末が、少なくともシラン化合物で処理されると同時に、又は、シラン化合物によ

る処理後にシリコンオイルで処理されたものであることを特徴とする請求項53に記載の画像形成方法。

【請求項55】 前記無機微粉末が、シリカ、チタニア及びアルミナから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項20～54のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項56】 前記現像剤が、磁場79.6kA/mにおける磁化の強さが10～40Am²/kgである磁性現像剤であることを特徴とする請求項20～55のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項57】 像担持体を帯電する帯電工程と、前記帯電工程において帯電された像担持体の帯電面に、画像情報を静電潜像として書き込む潜像形成工程と、前記静電潜像を現像剤によりトナー画像として可視化する現像工程と、前記トナー画像を転写材に転写する転写工程を有し、これら各工程を繰り返して画像形成を行う画像形成方法において、

前記現像剤は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、1次粒子の個数平均径が4～50nmである無機微粉末と、1次粒子の個数平均径が50～500nmであり、1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末とを少なくとも有し、0.60μm以上159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00μm以上2.00μm未満の粒径範囲の粒子を15～60個数%含有し、かつ3.00μm以上8.96μm未満の粒径範囲の粒子を15～70個数%含有する現像剤であり、

前記現像工程は、前記静電潜像を可視化するとともに、前記トナー画像を前記転写材に転写した後に前記像担持体上に残留した現像剤を回収する工程であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項58】 前記帯電工程が、像担持体に接触する帯電部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項57に記載の画像形成方法。

【請求項59】 前記帯電部材の表面における移動速度と前記像担持体の表面における移動速度との間に相対的速度差を設けることを特徴とする請求項57または58に記載の画像形成方法。

【請求項60】 前記帯電部材と前記像担持体とが、それらの対向する表面において互いに逆方向に移動することを特徴とする請求項57～59のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項61】 前記帯電工程が、少なくとも表層が発泡体からなるローラー部材に電圧を印加することにより、前記像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項57～60のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項62】 前記帯電工程が、アスカ-C硬度が25～50のローラー部材に電圧を印加することにより、前記像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請

求項57～61のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項63】 前記帯電工程が、体積固有抵抗が10³～10⁸Ω・cmのローラー部材に電圧を印加することにより、前記像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項57～62のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項64】 前記帯電工程が、導電性を有するブラシ部材に電圧を印加することにより、前記像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項57～60のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項65】 前記像担持体の最表面層における体積抵抗が1×10⁹～1×10¹⁴Ω・cmであることを特徴とする請求項57～64のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項66】 前記像担持体の最表面層が、金属酸化物導電性微粒子が少なくとも分散された樹脂層であることを特徴とする請求項57～65のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項67】 前記像担持体の表面の水に対する接触角が85度以上であることを特徴とする請求項57～66のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項68】 前記像担持体の最表面層が、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂及びポリオレフィン系樹脂から選ばれる1種以上の材料からなる滑剤微粒子が少なくとも分散された層であることを特徴とする請求項57～69のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項69】 前記現像工程が、前記像担持体に対して100～1000μmの離間距離で対向して設置された、前記現像剤を担持する現像剤担持体から、前記現像剤を前記像担持体に転移させることにより静電潜像を現像する工程であることを特徴とする請求項57～68のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項70】 前記現像工程が、現像剤担持体上に前記現像剤を5～30g/m²の密度で担持させることにより現像剤層を形成し、この現像剤層から前記現像剤を前記像担持体に転移させることにより静電潜像を現像する工程であることを特徴とする請求項57～69のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項71】 前記現像工程が、前記像担持体に対して所定の離間距離で対向して配置された、前記現像剤を担持する現像剤担持体上に、前記現像剤からなり前記離間距離よりも薄い現像剤層を形成し、前記現像剤層から現像剤を電気的に前記像担持体表面に転移させることにより静電潜像を現像する工程であることを特徴とする請求項57～70のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項72】 前記現像工程が、前記現像剤を担持する現像剤担持体と前記像担持体との間に、少なくともピークトゥピークの電界強度が3×10⁶～10×10⁶V/mであり、周波数が100～5000Hzの交流電界を現像バイアスの印加により形成し、前記像担持体

の静電潜像を前記現像剤によって現像する工程であることを特徴とする請求項57～71のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項73】 前記転写工程が、前記現像工程によって形成されたトナー画像を中間転写体に転写した後に、前記転写材に再転写する工程であることを特徴とする請求項57～72のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項74】 前記転写工程が、前記転写材を介して前記像担持体に当接する転写部材によって、前記現像工程によって形成されたトナー画像を前記転写材に転写する工程であることを特徴とする請求項57～73のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項75】 前記現像剤が、 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $15.9.21\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、 $8.96\mu\text{m}$ 以上の粒子を $0\sim 20$ 個数%含有していることを特徴とする請求項57～74のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項76】 前記現像剤が、 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $15.9.21\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、 $1.00\mu\text{m}$ 以上 $2.00\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子を $20\sim 40$ 個数%含有することを特徴とする請求項57～75のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項77】 前記現像剤が、 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $15.9.21\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、 $1.00\mu\text{m}$ 以上 $2.00\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子の現像剤中の含有量をA個数%、 $2.00\mu\text{m}$ 以上 $3.00\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子の含有量をB個数%とするとき、次式

$$A > 2B$$

を満足することを特徴とする請求項57～76のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項78】 前記現像剤が、 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $15.9.21\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、 $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲での下記式で示される個数分布の変動係数 K_n が、 $5\sim 40$ であることを特徴とする請求項57～77のいずれかに記載の画像形成方法。

$$\text{個数分布の変動係数 } K_n = (S_n / D_1) \times 100$$

〔式中、 S_n は $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲での個数分布の標準偏差を表し、 D_1 は $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲での個数基準の平均円相当径(μm)を表す。〕

【請求項79】 前記現像剤が、 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $15.9.21\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、 $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲での下記式より求められる円形度 a が 0.90 以上である粒子を $90\sim 100$ 個数%含有することを特徴とする請求項57～78のいずれかに記載の画像形成方法。

$$\text{円形度 } a = L_0 / L$$

〔式中、 L_0 は粒子の投影像と同じ面積をもつ円の周囲

長を表し、 L は粒子の投影像の周囲長を表す。〕

【請求項80】 前記現像剤が、 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $15.9.21\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、 $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲での円形度 a が 0.90 以上である粒子を $93\sim 100$ 個数%含有することを特徴とする請求項79に記載の画像形成方法。

【請求項81】 前記現像剤が、 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $15.9.21\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、 $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲での下記式より求められる円形度分布の標準偏差SDが 0.045 以下であることを特徴とする請求項57～80のいずれかに記載の画像形成方法。

$$\text{標準偏差 } SD = \{ \sum (a_i - a_m)^2 / n \}^{1/2}$$

〔式中、 a_i は $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲における各粒子の円形度を表し、 a_m は $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒子の粒径範囲の平均円形度を表し、 n は $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の全粒子数を表す。〕

【請求項82】 前記現像剤が、現像剤中で $0.6\sim 3\mu\text{m}$ の粒径の導電性微粉末をトナー粒子 100 個あたり $5\sim 300$ 個有することを特徴とする請求項57～81のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項83】 前記現像剤の前記導電性微粉末の含有量が現像剤全体の $1\sim 10$ 質量%であることを特徴とする請求項57～82のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項84】 前記導電性微粉末の抵抗が $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項57～83のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項85】 前記導電性微粉末の抵抗が $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項57～84のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項86】 前記導電性微粉末が非磁性であることを特徴とする請求項57～85のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項87】 前記導電性微粉末が、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の酸化物を含有していることを特徴とする請求項57～86のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項88】 前記現像剤の前記無機微粉末の含有量が現像剤全体の $0.1\sim 3.0$ 質量%であることを特徴とする請求項57～87のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項89】 前記無機微粉末が、少なくともシリコンオイルで処理されたものであることを特徴とする請求項57～88のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項90】 前記無機微粉末が、少なくともシラン化合物で処理されると同時に、又は、シラン化合物による処理後にシリコンオイルで処理されたものであることを特徴とする請求項89に記載の画像形成方法。

【請求項91】 前記無機微粉末が、シリカ、チタニア及びアルミナから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項57～90のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項92】 前記現像剤が、磁場79.6kA/mにおける磁化の強さが10～40Am²/kgである磁性現像剤であることを特徴とする請求項57～91のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項93】 像担持体上に形成された静電潜像を現像剤によって可視化し、この可視化されたトナー画像を転写材に転写することにより画像を形成するための画像形成装置本体に脱着可能に装着されるプロセスカートリッジであって、

静電潜像を担持するための像担持体と、

前記像担持体を帯電するための帯電手段と、

前記像担持体に形成された静電潜像を、現像剤を用いて現像することによりトナー画像を形成する現像手段とを少なくとも有し、

前記現像剤は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、1次粒子の個数平均径が4～50nmである無機微粉末と、1次粒子の個数平均径が50～500nmであり、1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末とを少なくとも有し、0.60μm以上159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、

1.00μm以上2.00μm未満の粒径範囲の粒子を15～60個数%含有し、かつ3.00μm以上8.96μm未満の粒径範囲の粒子を15～70個数%含有する現像剤であり、

前記帯電手段は、前記像担持体とこの像担持体に接触する帯電部材との当接部に、前記現像手段によって前記像担持体に付着し前記転写手段による転写が行われた後もこの像担持体に残留している、少なくとも前記導電性微粉末を含有する前記現像剤の成分が介在した状態で、前記帯電部材に電圧を印加することにより前記像担持体を帯電する手段であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項94】 前記現像手段が、前記像担持体に対向して配置される現像剤担持体と、この現像剤担持体上に薄層の現像剤層を形成する現像剤層規制部材とを少なくとも有し、前記現像剤担持体上の現像剤層から前記像担持体へ前記現像剤を転移させることにより前記トナー画像を形成する手段であることを特徴とする請求項93に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項95】 前記当接部に介在する現像剤成分全体に対する導電性微粉末の含有比率が、前記現像剤に含有される導電性微粉末の含有比率よりも高いことを特徴とする請求項93または94に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項96】 前記現像手段が、前記トナー画像を形成するとともに、前記トナー画像が前記転写材に転写さ

れた後に前記像担持体に残留した現像剤を回収する手段であることを特徴とする請求項93～95のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項97】 前記帯電部材の表面における移動速度と前記像担持体の表面における移動速度との間に、相対的速度差を設けることを特徴とする請求項93～96のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項98】 前記帯電部材と前記像担持体とが、それらが対向する表面において互いに逆方向に移動することを特徴とする請求項93～97のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項99】 前記帯電部材が、少なくとも表層が発泡体からなるローラー部材であることを特徴とする請求項93～98のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項100】 前記帯電部材が、アスカ-C硬度が25～50のローラー部材であることを特徴とする請求項93～99のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項101】 前記帯電部材が、体積固有抵抗が103～108Ω・cmのローラー部材であることを特徴とする請求項93～100のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項102】 前記帯電部材が、導電性を有するブラシ部材であることを特徴とする請求項93～98のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項103】 前記像担持体の最表面層における体積抵抗が1×10⁹～1×10¹⁴Ω・cmであることを特徴とする請求項93～102のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項104】 前記像担持体の最表面層が、金属酸化物導電微粒子が少なくとも分散された樹脂層であることを特徴とする請求項93～103のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項105】 前記像担持体の表面の水に対する接触角が85度以上であることを特徴とする請求項93～104のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項106】 前記像担持体の最表面層が、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂及びポリオレフィン系樹脂から選ばれる1種以上の材料からなる滑剤微粒子が、少なくとも分散された層であることを特徴とする請求項93～105のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項107】 前記現像剤担持体が像担持体に対して100～1000μmの離間距離で対向するように設置されることを特徴とする請求項93～106のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項108】 前記現像手段が、現像剤担持体上に現像剤を5～30g/m²の密度で担持させた現像剤層を形成する現像剤層規制手段を有することを特徴とする請求項93～107のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

リッジ。

【請求項109】 前記現像剤担持体が像担持体に対して所定の離間距離で対向するように配置され、前記現像手段が、前記離間距離よりも薄い現像剤層を前記現像剤担持体上に形成する現像剤層規制手段を有することを特徴とする請求項93～108のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項110】 前記現像剤担持体と前記像担持体との間に、少なくともピークツーピークの電界強度が $3 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6$ V/mであり、周波数が100～5000 Hzの交流電界が現像バイアスの印加により形成されることを特徴とする請求項93～109のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項111】 前記現像剤が、0.60 μm以上159.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、8.96 μm以上の粒子を0～20個数%含有していることを特徴とする請求項93～110のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項112】 前記現像剤が、0.60 μm以上159.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μm以上2.00 μm未満の粒径範囲の粒子を20～40個数%含有することを特徴とする請求項93～111のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項113】 前記現像剤が、0.60 μm以上159.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μm以上2.00 μm未満の粒径範囲の粒子の現像剤中の含有量をA個数%、2.00 μm以上3.00 μm未満の粒径範囲の粒子の含有量をB個数%とするとき、次式

$$A > 2B$$

を満足することを特徴とする請求項93～112のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項114】 前記現像剤が、0.60 μm以上159.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲での下式で示される個数分布の変動係数 K_n が、5～40であることを特徴とする請求項93～113のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

$$\text{個数分布の変動係数 } K_n = (S_n / D1) \times 100$$

〔式中、 S_n は3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲での個数分布の標準偏差を表し、 $D1$ は3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲での個数基準の平均円相当径(μm)を表す。〕

【請求項115】 前記現像剤が、0.60 μm以上159.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲での下式より求められる円形度 a が0.90以上である粒子を90～100個数%含有することを特徴とする請求項93～114のいずれかに記載のプロセスカー

トリッジ。

$$\text{円形度 } a = L_0 / L$$

〔式中、 L_0 は粒子の投影像と同じ面積をもつ円の周囲長を表し、 L は粒子の投影像の周囲長を表す。〕

【請求項116】 前記現像剤が、0.60 μm以上159.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲での円形度 a が0.90以上である粒子を93～100個数%含有することを特徴とする請求項115に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項117】 前記現像剤が、0.60 μm以上159.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲での下式より求められる円形度分布の標準偏差 SD が0.045以下であることを特徴とする請求項93～116のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

$$\text{標準偏差 } SD = \{ \sum (a_i - a_m)^2 / n \}^{1/2}$$

〔式中、 a_i は3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲における各粒子の円形度を表し、 a_m は3.00 μm以上15.04 μm未満の粒子の粒径範囲の平均円形度を表し、 n は3.00 μm以上15.04 μm未満の粒径範囲の全粒子数を表す。〕

【請求項118】 前記現像剤が、現像剤中で0.6～3 μmの粒径の導電性微粉末をトナー粒子100個あたり5～300個有することを特徴とする請求項93～117のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項119】 前記現像剤の前記導電性微粉末の含有量が現像剤全体の1～10質量%であることを特徴とする請求項93～118のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項120】 前記導電性微粉末の抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項93～119のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項121】 前記導電性微粉末の抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項93～120のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項122】 前記導電性微粉末が非磁性であることを特徴とする請求項93～121のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項123】 前記導電性微粉末が、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の酸化物を含有していることを特徴とする請求項93～122のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項124】 前記現像剤の前記無機微粉末の含有量が現像剤全体の0.1～3.0質量%であることを特徴とする請求項93～123のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項125】 前記無機微粉末が、少なくともシリコンオイルで処理されたものであることを特徴とする請求項93～124のいずれかに記載のプロセスカート

リッジ。

【請求項126】 前記無機微粉末が、少なくともシラン化合物で処理されると同時に、又は、シラン化合物による処理後にシリコンオイルで処理されたものであることを特徴とする請求項125に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項127】 前記無機微粉末が、シリカ、チタニア及びアルミナから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項93～126のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項128】 前記現像剤が、磁場79.6kA/mにおける磁化の強さが10～40Am²/kgである磁性現像剤であることを特徴とする請求項93～127のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項129】 像担持体上に形成された静電潜像を現像剤によって可視化し、この可視化されたトナー画像を転写材に転写することにより画像を形成するための画像形成装置本体に脱着可能に装着されるプロセスカートリッジであって、
静電潜像を担持するための像担持体と、前記像担持体に形成された静電潜像を現像剤を用いて現像することによりトナー画像を形成する現像手段とを少なくとも有し、前記現像剤は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、1次粒子の個数平均径が4～50nmである無機微粉末と、平均1次粒子径が50～500nmであり、1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末とを少なくとも有し、0.60μm以上159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00μm以上2.00μm未満の粒径範囲の粒子を15～60個数%含有し、かつ3.00μm以上8.96μm未満の粒径範囲の粒子を15～70個数%含有する現像剤であり、
前記現像手段は、前記トナー画像を形成するとともに、前記トナー画像が前記転写材に転写された後に前記像担持体に残留した現像剤を回収する手段であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項130】 前記現像手段が、前記像担持体に対して配置される現像剤担持体と、この現像剤担持体上に薄層の現像剤層を形成する現像剤層規制部材とを少なくとも有し、前記現像剤担持体上の現像剤層から前記像担持体へ前記現像剤を転移させることにより前記トナー画像を形成する手段であることを特徴とする請求項129に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項131】 前記像担持体に接触する帯電部材により、前記像担持体を帯電する接触帯電手段を有することを特徴とする請求項129または130に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項132】 前記帯電部材の表面における移動速度と前記像担持体の表面における移動速度との間に、相対的速度差を設けることを特徴とする請求項129～1

31のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項133】 前記帯電部材と前記像担持体とが、それらに対向する表面において互いに逆方向に移動することを特徴とする請求項129～132のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項134】 前記帯電部材が、少なくとも表層が発泡体からなるローラー部材であることを特徴とする請求項129～133のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項135】 前記帯電部材が、アスカ-C硬度が25～50のローラー部材であることを特徴とする請求項129～134のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項136】 前記帯電部材が、体積固有抵抗が10³～10⁸Ω・cmのローラー部材であることを特徴とする請求項129～135のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項137】 前記帯電部材が、導電性を有するブラシ部材であることを特徴とする請求項129～133のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項138】 前記像担持体の最表面層における体積抵抗が1×10⁹～1×10¹⁴Ω・cmであることを特徴とする請求項129～137のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項139】 前記像担持体の最表面層が、金属酸化物導電微粒子が少なくとも分散された樹脂層であることを特徴とする請求項129～138のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項140】 前記像担持体の表面の水に対する接触角が85度以上であることを特徴とする請求項129～139のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項141】 前記像担持体の最表面層が、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂及びポリオレフィン系樹脂から選ばれる1種以上の材料からなる滑剤微粒子が、少なくとも分散された層であることを特徴とする請求項129～140のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項142】 前記現像剤担持体が像担持体に対して100～1000μmの離間距離で対向するように設置されることを特徴とする請求項129～141のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項143】 前記現像手段が、現像剤担持体上に現像剤を5～30g/m²の密度で担持させた現像剤層を形成する現像剤層規制手段を有することを特徴とする請求項129～142のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項144】 前記現像剤担持体が像担持体に対して所定の離間距離で対向するように配置され、前記現像手段が、前記離間距離よりも薄い現像剤層を前記現像剤担持体上に形成する現像剤層規制手段を有することを特徴とする請求項129～143のいずれかに記載のプロ

セスカートリッジ。

【請求項145】 前記現像剤担持体と前記像担持体との間に、少なくともピークツーピークの電界強度が $3 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6$ V/m であり、周波数が 100 ～ 5000 Hz の交流電界が現像バイアスの印加により形成されることを特徴とする請求項129～144のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項146】 前記現像剤が、0.60 μm 以上 159.21 μm 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、8.96 μm 以上の粒子を 0 ～ 20 個数% 含有していることを特徴とする請求項129～145のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項147】 前記現像剤が、0.60 μm 以上 159.21 μm 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μm 以上 2.00 μm 未満の粒径範囲の粒子を 20 ～ 40 個数% 含有することを特徴とする請求項129～146のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項148】 前記現像剤が、0.60 μm 以上 159.21 μm 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μm 以上 2.00 μm 未満の粒径範囲の粒子の現像剤中の含有量を A 個数%、2.00 μm 以上 3.00 μm 未満の粒径範囲の粒子の含有量を B 個数% とするとき、次式

$$A > 2B$$

を満足することを特徴とする請求項129～147のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項149】 前記現像剤が、0.60 μm 以上 159.21 μm 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μm 以上 15.04 μm 未満の粒径範囲での下記式で示される個数分布の変動係数 K_n が、5 ～ 40 であることを特徴とする請求項129～148のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

$$\text{個数分布の変動係数 } K_n = (S_n / D_1) \times 100$$

【式中、 S_n は 3.00 μm 以上 15.04 μm 未満の粒径範囲での個数分布の標準偏差を表し、 D_1 は 3.00 μm 以上 15.04 μm 未満の粒径範囲での個数基準の平均円相当径 (μm) を表す。】

【請求項150】 前記現像剤が、0.60 μm 以上 159.21 μm 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μm 以上 15.04 μm 未満の粒径範囲での下記式より求められる円形度 a が 0.90 以上である粒子を 90 ～ 100 個数% 含有することを特徴とする請求項129～149のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

$$\text{円形度 } a = L_0 / L$$

【式中、 L_0 は粒子の投影像と同じ面積をもつ円の周囲長を表し、 L は粒子の投影像の周囲長を表す。】

【請求項151】 前記現像剤が、0.60 μm 以上 159.21 μm 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布に

おいて、3.00 μm 以上 15.04 μm 未満の粒径範囲での円形度 a が 0.90 以上である粒子を 93 ～ 100 個数% 含有することを特徴とする請求項150に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項152】 前記現像剤が、0.60 μm 以上 159.21 μm 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μm 以上 15.04 μm 未満の粒径範囲での下記式より求められる円形度分布の標準偏差 SD が 0.045 以下であることを特徴とする請求項129～151のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

$$\text{標準偏差 } SD = \{ \sum (a_i - a_m)^2 / n \}^{1/2}$$

【式中、 a_i は 3.00 μm 以上 15.04 μm 未満の粒径範囲における各粒子の円形度を表し、 a_m は 3.00 μm 以上 15.04 μm 未満の粒子の粒径範囲の平均円形度を表し、 n は 3.00 μm 以上 15.04 μm 未満の粒径範囲の全粒子数を表す。】

【請求項153】 前記現像剤が、現像剤中で 0.6 ～ 3 μm の粒径の導電性微粉末をトナー粒子 100 個あたり 5 ～ 300 個有することを特徴とする請求項129～152のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項154】 前記現像剤の前記導電性微粉末の含有量が現像剤全体の 1 ～ 10 質量% であることを特徴とする請求項129～153のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項155】 前記導電性微粉末の抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項129～154のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項156】 前記導電性微粉末の抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項129～155のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項157】 前記導電性微粉末が非磁性であることを特徴とする請求項129～156のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項158】 前記導電性微粉末が、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の酸化物を含有していることを特徴とする請求項129～157のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項159】 前記現像剤の前記無機微粉末の含有量が現像剤全体の 0.1 ～ 3.0 質量% であることを特徴とする請求項129～158のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項160】 前記無機微粉末が、少なくともシリコンオイルで処理されたものであることを特徴とする請求項129～159のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項161】 前記無機微粉末が、少なくともシラン化合物で処理されると同時に、又は、シラン化合物による処理後にシリコンオイルで処理されたものであることを特徴とする請求項160に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項162】 前記無機微粉末が、シリカ、チタニア及びアルミナから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項129～161のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項163】 前記現像剤が、磁場 79.6 kA/m における磁化の強さが $10 \sim 40 \text{ Am}^2/\text{kg}$ である磁性現像剤であることを特徴とする請求項129～162のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真装置、静電記録装置、磁気記録装置などに用いられる現像剤及びこのような現像剤を用いた画像形成方法に関する。

【0002】また、本発明は、像担持体上にトナー画像を形成後、記録媒体上にトナー画像を転写させて画像形成する複写機、プリンター、ファックシミリ及びプロッターなどの画像形成装置に着脱可能なプロセスカートリッジに関する。

【0003】

【従来の技術】従来、画像形成法としては、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法など多数の方法が知られている。例えば、電子写真法は、一般には潜像担持体としての光導電性物質を利用した感光体上に、種々の手段により電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像して可視像とし、必要に応じて紙などの記録媒体(転写材)にトナー像を転写した後、熱・圧力等により記録媒体上にトナー画像を定着して画像を得るものである。

【0004】トナーにより可視像を形成する工程については種々の方法が知られている。例えば、電氣的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、加圧現像法、キャリアとトナーからなる二成分系現像剤を用いる磁気ブラシ現像法等が知られている。トナー担持体が潜像担持体と非接触でトナーをトナー担持体から潜像担持体へ飛翔させる非接触一成分現像法、磁性トナーと中心に磁極を配した回転スリーブを用い、感光体上とスリーブの間で磁性トナーを電界にて飛翔させる磁性一成分現像方法、更にはトナー担持体を潜像担持体に圧接させ電界によってトナーを転移させる接触一成分現像法も用いられている。

【0005】更に、潜像を現像するための現像剤としては、キャリアとトナーからなる二成分系現像剤、及びキャリアを必要としない一成分系現像剤(磁性トナー、非磁性トナー)が知られている。二成分系では主にキャリアとトナーとの摩擦によって、一成分系では主にトナーと帯電付与部材との摩擦によって、トナーへの帯電が行われる。

【0006】また、トナーに関しては、二成分系、一成分系の差異によらず、トナーの流動特性、帯電特性等を改善する目的でトナー粒子に外部添加剤として無機微粉

末を添加する方法が提案され、広く用いられている。

【0007】例えば、特開平5-66608号公報、特開平4-9860号公報等で疎水化処理を施した無機微粉末若しくは疎水化処理した後さらにシリコンオイル等で処理した無機微粉末を添加する方法、または特開昭61-249059号公報、特開平4-264453号公報、特開平5-346682号公報で疎水化処理無機微粉末とシリコンオイル処理無機微粉末とを併用添加する方法が開示されている。

【0008】また、外部添加剤として現像剤に導電性微粉末を添加する方法が数多く提案されている。例えば、導電性微粉末としてカーボンブラックを、トナーに導電性を付与するため、或いはトナーの過剰な帯電を抑制しトリボ分布を均一化させるため等の目的で、トナー表面に付着或いは固着させることが広く知られている。また、特開昭57-151952号公報、特開昭59-168458号公報及び特開昭60-69660号公報では、高抵抗磁性トナーにそれぞれ酸化スズ、酸化亜鉛及び酸化チタンの導電性微粉末を外部添加することが開示されている。また、特開昭56-142540号公報では、高抵抗磁性トナーに酸化鉄、鉄粉、フェライトの如き導電性磁性粒子を添加し、導電性磁性粒子に磁性トナーへの電荷誘導を促進させることで現像性と転写性を両立する現像剤が提案されている。更に、特開昭61-275864号公報、特開昭62-258472号公報、特開昭61-141452号公報及び特開平02-120865号公報では、トナーにグラファイト、マグネタイト、ポリピロール導電性粒子及びポリアニリン導電性粒子を添加することが開示されているほか、多種多様な導電性微粉末をトナーに添加することが知られている。

【0009】また、平均粒子径を規定した導電性粒子を外部添加する提案も為されている。例えば、特開平4-124678号公報においては、体積固有抵抗が $10^0 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、かつ平均一次粒子径が $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛微粒子を添加したトナーが提案されているが、酸化亜鉛微粒子の構成或いは形態についての記載はなく、明細書中には酸化亜鉛微粒子がトナーの周りを効果的に覆うことの必要性が記載されている。特開平9-146293号公報においては、平均粒子径 $5 \sim 50 \text{ nm}$ の微粉末A及び平均粒子径 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の微粉末Bを外部添加剤とし、 $4 \sim 12 \mu\text{m}$ のトナー母粒子に、規定する程度以上に強く付着させたトナーが提案されているが、微粉末Bの構成或いは形態についての記載はなく、微粉末Bの遊離しているもの及びトナー母粒子から離脱するものの割合を少なくする事を目的としている。また、特開平11-95479号公報においては、粒径を規定した導電性シリカ粒子及び疎水化された無機酸化物を含むトナーが提案されているが、導電性シリカ粒子としては酸化スズとアンチモンとの混合物を表面に被覆したシリカ微粉末が例示されているのみであ

り、導電性シリカ粒子による、トナーに過剰に蓄積される電荷の外部へのリーク作用を目的としたものでしかない。

【0010】更に、トナーの粒度分布及び形状を規定した提案も数多く為されており、近年では特許第2862827号公報のようにフロー式粒子像解析装置で測定された粒度分布及び円形度を規定した提案もある。外添剤の影響を考慮したトナーの粒度分布及び形状を規定した提案としては、例えば、特開平11-174731号公報においては、円形度の規定された一次粒子または二次粒子の状態で存在している平均長径が10~400nmの無機微粉体Aと粒子が複数合一することにより生成された非球形状無機微粉体Bとを有するトナーの提案があるが、非球形状無機微粉体Bの抵抗は考慮されておらず、非球形状無機微粉体Bのスペーサー効果による無機微粉体Aのトナー母体への埋没抑制を目的としたものである。特開平11-202557号公報においても粒度分布及び円形度に対する規定が提案されているが、外添剤の粒子の形態についての記載はなく、トナー画像として現像されたトナー粒子の密度を密とし尾引き現象を抑制し、高温高湿環境下でのトナーの保存性を改良することを目的としている。

【0011】更に特開平11-194530号公報においては、0.6~4 μ mの外添剤微粒子A及び無機微粉末Bを有する、粒度分布の規定されたトナーが提案されているが、微粒子の形態についての記載はなく、外添剤微粒子Aの介在による無機微粉末Bのトナー母粒子への埋め込み等によるトナー劣化防止を目的としており、外添剤微粒子Aの抵抗に対して考慮されていない。また、特開平10-83096号公報においては、着色剤が内包された球形樹脂微粒子表面に導電性微粒子及びシリカ微粒子が添加されたトナーが提案されており、明細書中には導電性微粒子が列記されているが、これらに記載された導電性微粒子の形態についての記載はなく、該粒子を添加することにより、トナー粒子表面に導電性を持たせ、トナー粒子間の電荷の移動・交換を迅速化させ帯電の均一性を高めることを目的としている。

【0012】電子写真感光体や静電記録誘電体等の像担持体上に潜像を形成する方法についても様々な方法が知られている。例えば、電子写真法では、潜像担持体としての光導電性物質を利用した感光体表面を所要の極性・電位に一樣に帯電処理した後に、この感光体上に画像パターン露光を施すことにより電気的潜像を形成する方法が一般的である。

【0013】従来、潜像担持体を所要の極性・電位に一樣に帯電処理（除電処理も含む）する帯電装置としては非接触型のコロナ帯電器（コロナ放電器）がよく使用されていた。

【0014】近年では、潜像担持体等の被帯電体の帯電装置として、コロナ帯電器に比べて低オゾン・低電力等

の利点があることから接触帯電装置が多く提案され、また実用化されている。

【0015】接触帯電装置は、像担持体等の被帯電体に、ローラー型（帯電ローラー）、ファーブラシ型、磁気ブラシ型、ブレード型等の導電性の帯電部材（接触帯電部材・接触帯電器）を接触させ、この接触帯電部材に所定の帯電バイアスを印加して被帯電体表面を所定の極性・電位に帯電させるものである。

【0016】接触帯電の帯電機構（帯電のメカニズム、帯電原理）には、① 放電帯電機構及び ② 直接注入帯電機構 の2種類の帯電機構が混在しており、どちらが支配的であるかにより各々の特性が現れる。

【0017】① 放電帯電機構

接触帯電部材と被帯電体との微小間隙に生じる放電現象により被帯電体表面が帯電する機構である。

【0018】放電帯電機構は接触帯電部材と被帯電体との間に一定の放電しきい値を有するため、帯電電位より大きな電圧を接触帯電部材に印加する必要がある。また、コロナ帯電器に比べれば発生量は格段に少ないけれども放電生成物を生じることが原理的に避けられないため、オゾンなど活性イオンによる弊害は避けられない。

【0019】② 直接注入帯電機構

接触帯電部材から被帯電体に直接に電荷が注入されることで被帯電体表面が帯電する機構である。直接帯電、あるいは注入帯電、あるいは電荷注入帯電とも称される。

【0020】より詳しくは、中抵抗の接触帯電部材が被帯電体表面に接触して、放電現象を介さずに、つまり放電を基本的に用いないで被帯電体表面に直接、電荷注入を行うものである。よって、接触帯電部材への印加電圧が放電閾値以下の印加電圧であっても、被帯電体を印加電圧相当の電位に帯電することができる。この帯電機構はイオンの発生を伴わないため放電生成物による弊害は生じない。しかし、直接注入帯電であるため、接触帯電部材の被帯電体への接触性が被帯電体の帯電性に大きく効いてくる。そこでより高い頻度で被帯電体に接触する構成をとるため、接触帯電部材はより密な接触点を持つ、被帯電体との速度差が大きい等の構成が必要となる。

【0021】接触帯電装置は、接触帯電部材として導電ローラー（帯電ローラー）を用いたローラー帯電方式が帯電の安定性という点で好ましく、広く用いられている。従来のローラー帯電における帯電機構は前記①の放電帯電機構が支配的である。

【0022】帯電ローラーは、導電あるいは中抵抗のゴム材あるいは発泡体を用いて作成される。さらにこれらを積層して所望の特性を得たものもある。

【0023】帯電ローラーには被帯電体との一定の接触状態を得るために弾性を持たせているが、そのため摩擦抵抗が大きく、多くの場合、被帯電体に従動するかあるいは若干の速度差をもって駆動される。従って、直接注

入帯電しようとしても、絶対的帯電能力の低下や接触性の不足やローラー形状による接触ムラや被帯電体の付着物による帯電ムラは避けられない。

【0024】図3は電子写真法における接触帯電の帯電効率の例を表わしたグラフである。横軸に接触帯電部材に印加したバイアス、縦軸にはその時得られた被帯電体（以下、感光体と記す）の帯電電位を表わすものである。ローラー帯電の場合の帯電特性はAで表わされる。即ち印加電圧がおよそ500Vの放電閾値を過ぎてから感光体の表面電位が上昇し始め、それ以降は印加電圧に対してほぼ傾き1で線形に感光体表面電位が増加する。この閾値電圧を帯電開始電圧 V_{th} と定義する。従って、感光体表面を500Vに帯電する場合は1000Vの直流電圧を印加するか、あるいは、500Vの直流の帯電電圧に加えて、放電閾値以上の電位差を常に持つように例えばピーク間電圧1200Vの交流電圧を印加して感光体電位を帯電電位に収束させる方法が一般的である。

【0025】つまり、電子写真に必要とされる感光体表面電位 V_d を得るためには帯電ローラーには $V_d + V_{th}$ という必要とされる以上のDC電圧が必要となる。このようにしてDC電圧のみを接触帯電部材に印加して帯電を行なう方法を「DC帯電方式」と称する。

【0026】しかし、DC帯電においては環境変動等によって接触帯電部材の抵抗値が変動するため、また、感光体が削れることによって膜厚が変化すると V_{th} が変動するため、感光体の電位を所望の値にすることが難しかった。

【0027】このため、更なる帯電の均一化を図るために特開昭63-149669号公報に開示されるように、所望の V_d に相当するDC電圧に $2 \times V_{th}$ 以上のピーク間電圧を持つAC成分を重畳した電圧を接触帯電部材に印加する「AC帯電方式」が用いられる。これは、ACによる電位のならし効果を利用したものであり、被帯電体の電位はAC電圧のピークの中央である V_d に収束し、環境等の外乱には影響されることはない。

【0028】ところが、このような接触帯電装置においても、その本質的な帯電機構は、接触帯電部材から感光体への放電現象を用いているため、先に述べたように接触帯電部材に印加する電圧は所望の感光体表面電位以上の値が必要とされ、微量のオゾンは発生する。また、帯電均一化のためにAC帯電を行なった場合にはさらなるオゾンの発生、AC電圧の電界による接触帯電部材及び感光体の振動騒音（AC帯電音）の発生、また、放電による感光体表面の劣化等が顕著になり、新たな問題点となっている。

【0029】また、ファブラス帯電は、接触帯電部材として導電性繊維のブラシ部を有する部材（ファブラス帯電器）を用い、その導電性繊維ブラシ部を被帯電体としての感光体に接触させ、導電性繊維ブラシ部に所定

の帯電バイアスを印加して感光体表面を所定の極性・電位に帯電させるものである。このファブラス帯電もその帯電機構は前記①の放電帯電機構が支配的である。

【0030】ファブラス帯電器は固定タイプとロールタイプが実用化されている。中抵抗の繊維を基布に折り込みパイル状に形成したものを電極に接着したものが固定タイプで、ロールタイプはパイルを芯金に巻き付けて形成する。繊維密度としては100本/mm²程度のものが比較的容易に得られるが、直接注入帯電により感光体表面を十分均一に帯電させるにはそれでもファブラス帯電器の感光体に対する接触性は不十分である。直接注入帯電により十分均一な帯電を行うには、ファブラス帯電器に感光体に対し機械構成としては困難なほどに大きな速度差を持たせる必要があり、現実的ではない。

【0031】このファブラス帯電の直流電圧印加時の帯電特性を図3のBに示す。従って、ファブラス帯電の場合も、固定タイプ及びロールタイプどちらにおいても多くは、高い帯電バイアスを印加し放電現象を用いて帯電を行っている。

【0032】これらに対し、磁気ブラシ帯電は、接触帯電部材として導電性磁性粒子をマグネットロール等で磁気拘束してブラシ状に形成した磁気ブラシ部を有する部材（磁気ブラシ帯電器）を用い、その磁気ブラシ部を被帯電体としての感光体に接触させ、磁気ブラシ部に所定の帯電バイアスを印加して感光体表面を所定の極性・電位に帯電させるものである。

【0033】この磁気ブラシ帯電の場合は、その帯電機構として前記②の直接注入帯電機構を支配的とすることが可能である。

【0034】磁気ブラシ部を構成する導電性磁性粒子として粒径5～50 μ mのものを用い、感光体と十分速度差を設けることで、感光体に均一に直接注入帯電することが可能になる。

【0035】磁気ブラシ帯電の直流電圧印加時の帯電特性は図3のCで表される。図3に示すように、印加バイアスとほぼ比例した帯電電位を得ることが可能になる。

【0036】しかしながら、機器構成が複雑であること、磁気ブラシ部を構成している導電性磁性粒子が脱落して感光体に付着すること等の弊害もある。

【0037】このように、オゾンなどの放電生成物の生成が実質的に無く、低い印加電圧で被帯電体の均一な帯電が得られる直接注入帯電機構による簡易で安定した一様帯電装置が望まれている。

【0038】また、省資源、廃棄物削減の観点及びトナーの有効活用と言う意味で廃トナーのでない画像形成法が望まれている。

【0039】従来、一般には、トナーで潜像の現像を行なって可視像とし、紙などの記録媒体にトナー像を転写した後に潜像担持体上に記録媒体に転写せずに残余したトナーが、種々の方法でクリーニングされ廃トナーとし

て廃トナー容器に蓄えられるクリーニング工程を経て、画像形成の工程が繰り返される画像形成法が用いられてきた。

【0040】このクリーニング工程については、従来よりブレードクリーニング、ファークラシクリーニング、ローラークリーニング等が用いられていた。いずれの方法も力学的に転写残余のトナーを掻き落とすか、またはせき止めて廃トナー容器へと捕集するものであった。よって、省資源及び環境保全への気運の高まりに伴い、廃トナー容器に蓄えられる廃トナーを回収した後に、再利用又は廃棄処理するシステムを構築する事を求められつつある。これに対し、クリーニング工程で回収されるトナーを現像装置内に循環させ再利用するいわゆるトナーリユースも実用化されている。しかしながら、クリーニング部材が潜像担持体表面に押し当てられることに起因して潜像担持体を摩耗させ短命化する問題があった。また装置面からは、かかるトナーリユース装置及びクリーニング装置を具備するために画像形成装置が必然的に大きくなり、装置のコンパクト化を目指すときのネックになっていた。

【0041】これに対し、廃トナーのでないシステムとして、現像兼クリーニング又はクリーナレスと呼ばれる技術も提案されている。

【0042】しかしながら、従来の現像兼クリーニング又はクリーナレスに関する技術の開示は、特開平5-2287号公報に開示されているように転写残余のトナーの画像への影響によるボジメモリ、ネガメモリなどに焦点を当てたものが主であった。しかし、電子写真の利用が進んでいる今日、様々な記録媒体に対してトナー像を転写する必要性がでてきており、この意味で様々な記録媒体に対し満足するものではなかった。

【0043】クリーナレスに関連する技術の開示を行っているものに特開昭59-133573号公報、特開昭62-203182号公報、特開昭63-133179号公報、特開昭64-20587号公報、特開平2-302772号公報、特開平5-2289号公報、特開平5-53482号公報、特開平5-61383号公報等があるが、望ましい画像形成方法については述べられておらず、トナー構成についても言及されていなかった。

【0044】本質的にクリーニング装置を有さない現像兼クリーニング又はクリーナレスに好ましく適用される現像方法として、従来は、潜像担持体表面をトナー及びトナー担持体により擦る構成が必須とされてきたため、トナー或いは現像剤が潜像担持体に接触する接触現像方法が多く検討されてきた。これは、現像手段において転写残トナー粒子を回収するために、トナー或いは現像剤が潜像担持体に接触し、擦る構成が有利であると考えられるためである。しかしながら、接触現像方法を適用した現像兼クリーニング又はクリーナレスプロセスでは、長期間使用によるトナー劣化、トナー担持体表面劣化、

感光体表面劣化又は磨耗等を引き起こし、耐久特性に対して十分な解決がなされていない。そのため、非接触現像方法による現像兼クリーニング方法が望まれている。

【0045】ここで、接触帯電方法を現像兼クリーニング方法又はクリーナレス画像形成方法に適用した場合を考える。

【0046】現像兼クリーニング方法又はクリーナレス画像形成方法では、クリーニング部材を用いないために感光体上に残余する転写残トナー粒子が、そのまま接触帯電部材と接触し、この接触帯電部材に付着或いは混入する。また、放電帯電機構が支配的である帯電方法の場合には、放電エネルギーによるトナー劣化に起因する帯電部材への付着性の悪化も生ずる。一般的に用いられている絶縁性トナーが接触帯電部材に付着或いは混入すると、被帯電体の帯電性の低下が起こる。

【0047】この被帯電体の帯電性の低下は、放電帯電機構が支配的である帯電方法の場合には、接触帯電部材表面に付着したトナー層が放電を阻害する抵抗となるあたりから急激に起こる。これに対し、直接注入帯電機構が支配的である帯電方法の場合には、付着或いは混入した転写残トナー粒子が接触帯電部材表面と被帯電体との接触確率を低下させることにより被帯電体の帯電性が低下する。

【0048】この被帯電体の一様帯電性の低下は、画像露光後の静電潜像のコントラスト及び均一性の低下となり、画像濃度を低下させる或いはカブリを増大させる。

【0049】また、現像兼クリーニング方法及びクリーナレス画像形成方法では、感光体上の転写残トナー粒子の帯電極性及び帯電量を制御し、現像工程で安定して転写残トナー粒子を回収し、回収トナーが現像特性を悪化させないようにすることがポイントとなる。このため転写残トナー粒子の帯電極性及び帯電量の制御を帯電部材によって行うこととなる。

【0050】これについて具体的に一般的なレーザービームプリンターを例として説明する。マイナス極性電圧を印加する帯電部材、マイナス帯電性の感光体及びマイナス帯電性のトナーを用いる反転現像の場合、その転写工程において、プラス極性電圧を印加する転写部材によって可視化されたトナー像を記録媒体に転写することになるが、記録媒体の種類（厚み、抵抗、誘電率等の違い）と画像面積等の関係により、転写残余のトナーの帯電極性がプラスからマイナスまで変動する。しかし、転写残余のトナーが、転写工程後にプラス極性に振れていたとしても、マイナス帯電性の感光体を帯電する際のマイナス極性電圧が印加された帯電部材により、感光体表面と共に一様にマイナス側へ転写残トナー粒子の帯電極性を揃えることが出来る。これゆえ、現像方法として反転現像を用いた場合、トナーで現像されるべき明部電位部には、マイナスに帯電された転写残余のトナーが残っており、トナーで現像されるべきでない暗部電位では、転写

残トナー粒子は現像電界の関係上トナー担持体の方に引き寄せられ、暗部電位をもつ感光体上に転写残トナー粒子は残留することなく回収される。すなわち、帯電部材によって感光体の帯電とともに転写残余のトナーの帯電極性を制御することにより、現像兼クリーニング及びクリーナレス画像形成方法が成立する。

【0051】しかしながら、転写残トナー粒子が接触帯電部材のトナー帯電極性の制御能力以上に、接触帯電部材に付着或いは混入すると、一様に転写残トナー粒子の帯電極性を揃えることができず、現像工程においてトナーを回収することが困難となる。また、転写残トナー粒子がトナー担持体に摺擦等の機械的力によって回収されたとしても、転写残トナー粒子の帯電が均一に揃えられていないと、トナー担持体上のトナーの帯電性に悪影響を及ぼし、現像特性を低下させる。すなわち、現像兼クリーニング及びクリーナレス画像形成方法に於ては、転写残トナー粒子の帯電部材通過時の帯電制御特性及び帯電部材への付着・混入特性が、耐久特性及び画像品質特性に密接につながっている。

【0052】現像兼クリーニング画像形成方法に於て、転写残トナー粒子の帯電部材通過時の帯電制御特性を向上させることで現像兼クリーニング性能を向上させるものとして、特開平11-15206号公報では、特定のカーボンブラック及び特定のアゾ系鉄化合物を含有するトナー粒子と無機微粉体とを有するトナーを用いた画像形成方法が提案されている。更に、現像兼クリーニング画像形成方法に於て、トナーの形状係数を規定した転写効率に優れたトナーにより、転写残トナー粒子量を減少させることで現像兼クリーニング性能を向上させることも提案されている。しかしながら、これらの提案によれば接触現像プロセスを用いる場合には効果が得られるものの、非接触現像プロセスでは現像工程での転写残トナー粒子の回収性に更なる改良の余地がある。また、ここで用いられた接触帯電も放電帯電機構によるもので、直接注入帯電機構ではなく、放電帯電による前述の問題がある。更に、これらの提案は、接触帯電部材の転写残トナー粒子による被帯電体の帯電性低下を抑制する効果はあっても、帯電性を積極的に高める効果は期待できない。

【0053】更には、市販の電子写真プリンターの中には、転写工程と帯電工程の間に感光体に当接するローラ部材を用い、現像での転写残トナー粒子回収性を補助或いは制御する現像兼クリーニング画像形成装置もある。このような画像形成装置は、接触現像プロセスを用いることで良好な現像兼クリーニング性を示し、廃トナー量を大幅に減らすことができるが、コストが高くなり、小型化の点でも現像兼クリーニングの利点を損ねている。

【0054】また、被帯電体の帯電ムラを防止し安定した均一帯電を行なうために、接触帯電部材の被帯電体面

との接触面に粉末を塗布する構成も特公平7-99442号公報に開示されている。しかしながら、接触帯電部材(帯電ローラー)が被帯電体(感光体)に従動回転(速度差駆動なし)であり、スコトロン等のコロナ帯電器と比べるとオゾン生成物の発生は格段に少なくなっているものの、帯電原理は前述のローラー帯電の場合と同様に依然として放電帯電機構を主としている。特に、より安定した帯電均一性を得るためにはDC電圧にAC電圧を重ねた電圧を印加するために、放電によるオゾン生成物の発生はより多くなってしまふ。よって、長期に装置を使用した場合には、オゾン生成物による画像流れ等の弊害が現れやすい。更に、上記構成をクリーナレスの画像形成装置に適用した場合には、転写残トナー粒子の混入のため塗布した粉末が均一に帯電部材に付着していることが困難となり、被帯電体を均一に帯電させる効果が薄れてしまふ。また、特開平5-150539号公報には、接触帯電を用いた画像形成方法において、長時間画像形成を繰り返すうちにブレードクリーニングしきれなかったトナー粒子やシリカ微粒子が帯電手段の表面に付着・蓄積することによる帯電阻害を防止するために、現像剤中に、少なくとも顕画粒子と、顕画粒子より小さい平均粒径を有する導電性粒子を含有させることが開示されている。しかし、ここで用いられた接触帯電或いは近接帯電は放電帯電機構によるもので、直接注入帯電機構ではなく、放電帯電による前述の問題がある。更に、クリーナレスの画像形成装置へ適用した場合には、クリーニング機構を有する場合と比較して多量の転写残トナー粒子が帯電工程を通過することによる被帯電体の帯電性の低下、これら多量の転写残トナー粒子の現像工程における回収性、回収された転写残トナー粒子による現像剤の現像特性への影響等に関して何ら考慮されていない。更に、接触帯電に直接注入帯電機構を適用した場合には、導電性微粒子が接触帯電部材に必要量供給されず、転写残トナー粒子の影響による帯電不良を生じてしまふ。

【0055】また、近接帯電では、多量の転写残トナー粒子により感光体を均一帯電することが困難であり、転写残トナー粒子のパターンを均す効果が得られないため、転写残トナー粒子のパターン画像露光を遮光してパターンゴーストを生ずる。更に、画像形成中の電源の瞬断或いは紙詰まり時には現像剤による機内汚染が著しくなる。

【0056】これらに対し、特開平10-307456号公報において、トナー粒子及びトナー粒径の1/2以下の粒径を有する導電性を有する帯電促進粒子を含む現像剤を直接注入帯電機構を用いた現像兼クリーニング画像形成方法に適用した画像形成装置が開示されている。この提案によると、放電生成物を生ずることなく、廃トナー量を大幅に減らすことが可能な、低コストで小型化に有利な現像兼クリーニング画像形成装置が得られ、帯

電不良、画像露光の遮光或いは拡散を生じない良好な画像が得られる。

【0057】また、特開平10-307421号公報においては、トナー粒径の $1/50 \sim 1/2$ の粒径を有する導電性粒子を含む現像剤を直接注入帯電機構を用いた現像兼クリーニング画像形成方法に適用し導電性粒子に転写促進効果を持たせた画像形成装置が開示されている。

【0058】更に、特開平10-307455号公報では導電性微粉末の粒径を構成画素1画素の大きさ以下とすること、及びより良好な帯電均一性を得るために導電性微粉末の粒径を $10\text{nm} \sim 50\mu\text{m}$ とすることが記載されている。

【0059】特開平10-307457号公報では人の視覚特性を考慮して帯電不良部の画像への影響を視覚的に認識されにくい状態とするために導電性粒子を約 $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ とすることが記載されている。

【0060】更に、特開平10-307458号公報によれば、導電性微粉末の粒径をトナー粒径以下とすることで、現像時にトナーの現像を阻害する、あるいは現像バイアスが導電性微粉末を介してリークすることを防止し画像の欠陥をなくすることができること、及び導電性微粉末の粒径を $0.1\mu\text{m}$ より大きく設定することにより、像担持体に導電性微粉末が埋め込まれ露光を遮光する弊害も解決し、優れた画像記録を実現する直接注入帯電機構を用いた現像兼クリーニング画像形成方法が記載されている。

【0061】特開平10-307456号公報によれば、トナーに導電性微粉末を外部添加し、少なくとも可撓性の接触帯電部材と像担持体との当接部に前記トナー中に含有の導電性微粉末が、現像工程で像担持体に付着し転写工程の後にも像担持体上に残留し持ち運ばれて介在していることで、帯電不良、画像露光の遮光を生じない良好な画像が得られる現像兼クリーニング画像形成装置が開示されている。

【0062】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の提案も導電性微粉末の好ましい粒径についてはある程度記載されているものの、導電性微粉末の形態あるいは構成については記載されておらず、好ましいトナー粒子の形態も記載されていない。そのため、安定した性能を得るために更なる改良の余地がある。

【0063】このように、現像兼クリーニング画像形成方法或いはクリーナーレス画像形成法に用いるための現像剤には、十分な外部添加剤に対する検討が為されておらず、外部添加剤を含めた現像剤の提案にも、現像兼クリーニング画像形成方法或いはクリーナーレス画像形成法に適用するために十分な検討が為されたものがなく、なお改良の余地があることが判明した。

【0064】本発明は、上記のような問題点を解決して、良好な現像兼クリーニング画像形成を可能とする現像剤を提供することを課題とする。

【0065】また、本発明は、オゾンなどの放電生成物の生成が実質的に無く、低い印加電圧で均一な帯電が得られる直接注入帯電機構による簡易で安定した一様帯電を可能とする現像剤を提供することを課題とする。

【0066】また、本発明は、廃トナー量を大幅に減らすことが可能な、低コストで小型化に有利な現像兼クリーニング画像形成を可能とする現像兼クリーニング画像形成方法を提供することを課題とする。

【0067】また、本発明は、オゾンなどの放電生成物の生成が実質的に無く、低い印加電圧で均一な帯電が得られる直接注入帯電機構による簡易で安定した一様帯電を可能とし、かつ長期にわたる繰り返し使用においても、帯電不良を生じない良好な画像が得られる画像形成方法を提供することを課題とする。

【0068】また、本発明は、良好な帯電性を安定して得られるクリーナーレス画像形成を可能とする装置及びプロセスカートリッジを提供することを課題とする。

【0069】また、本発明は、転写残トナー粒子の回収性に優れた現像兼クリーニング画像形成を可能とする装置及びプロセスカートリッジを提供することを課題とする。

【0070】また、本発明は、導電性微粉末を有することによって、直接注入帯電機構による簡易で安定した一様帯電が可能であり、或いは転写残トナー粒子の回収性に優れ、現像兼クリーニング画像形成方法に適用可能であり、かつ高画像濃度でカブリの少ない現像剤を提供することを課題とする。

【0071】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために、現像剤を以下の構成とした。

【0072】すなわち、本発明の現像剤は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、1次粒子の個数平均径が $4 \sim 50\text{nm}$ である無機微粉末と、1次粒子の個数平均径が $50 \sim 500\text{nm}$ であり、かつ1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末とを少なくとも有し、 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $159.21\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、 $1.00\mu\text{m}$ 以上 $2.00\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子を $15 \sim 60$ 個数%含有し、かつ $3.00\mu\text{m}$ 以上 $8.96\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子を $15 \sim 70$ 個数%含有することを特徴とする。

【0073】上記現像剤は、 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $159.21\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、 $8.96\mu\text{m}$ 以上の粒子が $0 \sim 20$ 個数%であることが好ましい。

【0074】上記現像剤は、 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $159.21\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、 $1.00\mu\text{m}$ 以上 $2.00\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒

子を20～50個数%含有することが好ましい。

【0075】また、上記現像剤は、0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の現像剤中の含有量をA個数%、2.00 μ m以上3.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の含有量をB個数%とするとき、次式

$$A > B$$

を満足することが好ましく、次式

$$A > 2B$$

を満足することがより好ましい。

【0076】更に、上記現像剤は、0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μ m以上15.04 μ m未満の粒径範囲での下記式で示される個数分布の変動係数Knが、5～40であることが好ましい。

$$\text{個数分布の変動係数 } Kn = (Sn/D1) \times 100$$

〔式中、Snは3.00 μ m以上15.04 μ m未満の粒径範囲での個数分布の標準偏差を表し、D1は3.00 μ m以上15.04 μ m未満の粒径範囲での個数基準の平均円相当径(μ m)を表す。〕

【0077】また、上記現像剤は、0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μ m以上15.04 μ m未満の粒径範囲での下記式より求められる円形度aが0.90以上である粒子を90～100個数%含有することが好ましく、円形度aが0.90以上である粒子を93～100個数%含有することがより好ましい。

$$\text{円形度 } a = L_0 / L$$

〔式中、 L_0 は粒子の投影像と同じ面積をもつ円の周囲長を表し、Lは粒子の投影像の周囲長を表す。〕

【0078】更に、上記現像剤は、0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μ m以上15.04 μ m未満の粒径範囲での下記式より求められる円形度分布の標準偏差SDが0.045以下であることが好ましい。

$$\text{標準偏差 } SD = \{ \sum (a_i - a_m)^2 / n \}^{1/2}$$

〔式中、 a_i は3.00 μ m以上15.04 μ m未満の粒径範囲における各粒子の円形度を表し、 a_m は3.00 μ m以上15.04 μ m未満の粒子の平均円形度を表し、nは3.00 μ m以上15.04 μ m未満の全粒子数を表す。〕

【0079】上記現像剤は、現像剤中で0.6～3 μ mの粒径の導電性微粉末をトナー粒子100個あたり5～300個有することことが好ましい。

【0080】上記現像剤において、導電性微粉末の含有量は現像剤全体の1～10質量%であることが好ましい。

【0081】また、上記現像剤において、導電性微粉末は、抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、

更には $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に $10^{-1} \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。

【0082】また、上記現像剤において、導電性微粉末は、非磁性であることが好ましい。

【0083】更に、上記現像剤において、導電性微粉末は、酸化亜鉛、酸化スズ及び酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の酸化物を含有していることが好ましい。上記現像剤において、無機微粉末の含有量は現像剤全体の0.1～3.0質量%であることが好ましい。

【0084】また、上記現像剤において、無機微粉末は、疎水化処理されたものであることが好ましい。

【0085】また、上記現像剤において、無機微粉末は、少なくともシリコンオイルで処理されたものであることが好ましく、少なくともシラン化合物で処理すると同時に、又はその後シリコンオイルで処理されたものであることがより好ましい。

【0086】更に、上記現像剤において、無機微粉末は、シリカ、チタニア及びアルミナから選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。

【0087】上記現像剤は、磁場79.6kA/mにおける磁化の強さが $10 \sim 40 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ である磁性現像剤であることが好ましい。

【0088】本発明の第1の態様の画像形成方法は、像担持体を帯電する帯電工程と、前記帯電工程において帯電された像担持体の帯電面に、画像情報を静電潜像として書き込む潜像形成工程と、前記静電潜像を現像剤によりトナー画像として可視化する現像工程と、前記トナー画像を転写材に転写する転写工程を有し、これら各工程を繰り返して画像形成を行う画像形成方法において、前記現像剤は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、1次粒子の個数平均径が4～50nmである無機微粉末と、1次粒子の個数平均径が50～500nmであり、かつ1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末とを少なくとも有し、0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子を15～60個数%含有し、かつ3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子を15～70個数%含有する現像剤であり、前記帯電工程は、像担持体とこの像担持体に接触する帯電部材との当接部に、少なくとも前記導電性微粉末を含む前記現像剤の成分が介在した状態で、前記帯電部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であることを特徴とする。

【0089】上記画像形成方法においては、前記帯電工程において上記当接部に介在する現像剤成分全体に対する導電性微粉末の含有比率が、前記現像剤に含有される前記導電性微粉末の含有比率よりも高いことが好ましい。また、前記現像工程は、前記静電潜像を可視化するとともに、前記トナー画像が前記転写材に転写された後に前記像担持体表面に残留している現像剤を回収する工

程であることが好ましい。

【0090】また、本発明の第2の態様の画像形成方法は、像担持体を帯電する帯電工程と、前記帯電工程において帯電された像担持体の帯電面に、画像情報を静電潜像として書き込む潜像形成工程と、前記静電潜像を現像剤によりトナー画像として可視化する現像工程と、前記トナー画像を転写材に転写する転写工程を有し、これら各工程を繰り返して画像形成を行う画像形成方法において、前記現像剤は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、1次粒子の個数平均径が4～50 nmである無機微粉末と、1次粒子の個数平均径が50～500 nmであり、かつ1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末とを少なくとも有し、0.60 μm以上159.21 μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μm以上2.00 μm未満の粒径範囲の粒子を15～60個数%含有し、かつ3.00 μm以上8.96 μm未満の粒径範囲の粒子を15～70個数%含有する現像剤であり、前記現像工程は、前記静電潜像を可視化するとともに、前記トナー画像を前記転写材に転写した後に前記像担持体上に残留した現像剤を回収する工程であることを特徴とする。

【0091】上記画像形成方法において、前記帯電工程が、像担持体に接触する帯電部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であることが好ましい。

【0092】本発明の画像形成方法において、現像剤として、上述のいずれかの現像剤を用いることが好ましい。

【0093】本発明の画像形成方法において、前記帯電部材の表面における移動速度と前記像担持体の表面における移動速度との間に相対的速度差を設けることが好ましく、また、前記帯電部材と前記像担持体とはそれらの対向する表面において互いに逆方向に移動することが好ましい。

【0094】本発明の画像形成方法において、前記帯電工程は、少なくとも表層が発泡体からなるローラー部材に電圧を印加することにより前記像担持体を帯電する工程であることが好ましい。

【0095】また、本発明の画像形成方法において、前記帯電工程は、アスカーC硬度が25～50のローラー部材に電圧を印加することにより前記像担持体を帯電する工程であることが好ましい。

【0096】更に、本発明の画像形成方法において、前記帯電工程は、体積固有抵抗が $10^3 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ のローラー部材に電圧を印加することにより前記像担持体を帯電する工程であることが好ましい。

【0097】また、本発明の画像形成方法において、前記帯電工程は、導電性を有するブラシ部材に電圧を印加することにより前記像担持体を帯電する工程であることが好ましい。

【0098】また、本発明の画像形成方法において、前

記像担持体は、その最表面層における体積抵抗が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。

【0099】更に、本発明の画像形成方法において、前記像担持体は、最表面層が金属酸化物導電性微粒子が少なくとも分散された樹脂層であることが好ましい。

【0100】また、本発明の画像形成方法において、前記像担持体の表面の水に対する接触角が85度以上であることが好ましい。

【0101】更に、本発明の画像形成方法において、前記像担持体は、その最表面層が、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂及びポリオレフィン系樹脂から選ばれる1種以上の材料からなる滑剤微粒子が少なくとも分散された層であることが好ましい。

【0102】本発明の画像形成方法において、前記現像工程は、前記像担持体に対して100～1000 μmの離間距離で対向して設置された、現像剤を担持する現像剤担持体から、現像剤を像担持体に転移させることにより静電潜像を現像する工程であることが好ましい。

【0103】また、本発明の画像形成方法において、前記現像工程は、前記現像剤担持体上に現像剤を5～30 g/m²の密度で担持させることにより現像剤層を形成し、この現像剤層から現像剤を前記像担持体に転移させることにより静電潜像を現像する工程であることが好ましい。

【0104】また、本発明の画像形成方法において、前記現像工程は、像担持体に対して所定の離間距離で対向して配置された、現像剤を担持する現像剤担持体上に、現像剤からなり前記離間距離よりも薄い現像剤層を形成し、前記現像剤層から現像剤を電気的に前記像担持体表面に転移させることにより静電潜像を現像する工程であることが好ましい。

【0105】更に、本発明の画像形成方法において、前記現像工程は、前記現像剤担持体と像担持体との間に、少なくともピークトゥピークの電界強度が $3 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6 \text{ V/m}$ であり、周波数が100～5000 Hzの交流電界を現像バイアスの印加により形成し、前記像担持体の静電潜像を現像剤によって現像する工程であることが好ましい。

【0106】本発明の画像形成方法において、前記転写工程は、現像工程によって形成されたトナー画像を中間転写体に転写した後に、転写材に再転写する工程であることが好ましい。

【0107】また、本発明の画像形成方法において、前記転写工程は、転写材を介して前記像担持体に当接する前記転写部材によって、現像工程によって形成されたトナー画像を転写材に転写する工程であることが好ましい。

【0108】また、本発明の第1の態様のプロセスカートリッジは、像担持体上に形成された静電潜像を現像剤によって可視化し、この可視化されたトナー画像を転写

材に転写することにより画像を形成するための画像形成装置本体に脱着可能に装着されるプロセスカートリッジであって、静電潜像を担持するための像担持体と、前記像担持体を帯電するための帯電手段と、前記像担持体に形成された静電潜像を、現像剤を用いて現像することによりトナー画像を形成する現像手段とを少なくとも有し、前記現像剤は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、1次粒子の個数平均径が4～50nmである無機微粉末と、1次粒子の個数平均径が50～500nmであり、かつ1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末とを少なくとも有し、0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子を15～60個数%含有し、かつ3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子を15～70個数%含有する現像剤であり、前記帯電手段は、前記像担持体とこの像担持体に接触する帯電部材との当接部に、前記現像手段によって前記像担持体に付着し前記転写手段による転写が行われた後もこの像担持体に残留している、少なくとも前記導電性微粉末を含有する前記現像剤の成分が介在した状態で、前記帯電部材に電圧を印加することにより前記像担持体を帯電する手段であることを特徴とする。

【0109】前記現像手段は、前記像担持体に対向して配置される現像剤担持体と、この現像剤担持体上に薄層の現像剤層を形成する現像剤層規制部材とを少なくとも有し、前記現像剤担持体上の現像剤層から前記像担持体へ前記現像剤を転移させることにより前記トナー像を形成する手段であることが好ましい。

【0110】上記プロセスカートリッジにおいて、上記当接部に介在する現像剤成分全体に対する導電性微粉末の含有比率が、前記現像剤に含有される導電性微粉末の含有比率よりも高いことが好ましい。また、上記プロセスカートリッジにおいて、前記現像手段は、前記静電潜像を可視化するとともに、前記トナー画像が前記転写材に転写された後に前記像担持体に残留した現像剤を回収する手段であることが好ましい。

【0111】また、本発明の第2の態様のプロセスカートリッジは、像担持体上に形成された静電潜像を現像剤によって可視化し、この可視化されたトナー画像を転写材に転写することにより画像を形成するための画像形成装置本体に脱着可能に装着されるプロセスカートリッジであって、静電潜像を担持するための像担持体と、前記像担持体に形成された静電潜像を現像剤を用いて現像することによりトナー画像を形成する現像手段とを少なくとも有し、前記現像剤は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、1次粒子の個数平均径が4～50nmである無機微粉末と、1次粒子の個数平均径が50～500nmであり、かつ1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末とを少なくとも有し、0.60 μ m以

上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子を15～60個数%含有し、かつ3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子を15～70個数%含有する現像剤であり、前記現像手段は、前記トナー像を形成するとともに、前記トナー画像が前記転写材に転写された後に前記像担持体に残留した現像剤を回収する手段であることを特徴とする。

【0112】前記現像手段は、前記像担持体に対向して配置される現像剤担持体と、現像剤担持体上に薄層の現像剤層を形成する現像剤層規制部材を少なくとも有し、かつ前記現像剤担持体上の現像剤層から前記像担持体へ前記現像剤を転移させることにより前記トナー像を形成することが好ましい。

【0113】上記プロセスカートリッジは、前記像担持体に接触する帯電部材により、前記像担持体を帯電する接触帯電手段を有することが好ましい。

【0114】本発明のプロセスカートリッジにおいて、現像剤は、前述のいずれかの現像剤であることが好ましい。

【0115】本発明のプロセスカートリッジは、前記帯電部材の表面における移動速度と前記像担持体の表面における移動速度との間に、相対的速度差を設けることが好ましく、また、前記帯電部材と前記像担持体とはそれらの対向する表面において互いに逆方向に移動することが好ましい。

【0116】また、本発明のプロセスカートリッジにおいて、前記帯電部材は、少なくとも表層が発泡体からなるローラー部材であることが好ましい。

【0117】また、本発明のプロセスカートリッジにおいて、前記帯電部材は、アスカーC硬度が25～50のローラー部材であることが好ましい。

【0118】更に、本発明のプロセスカートリッジにおいて、前記帯電部材は、体積固有抵抗が $10^3 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ のローラー部材であることが好ましい。

【0119】また、本発明のプロセスカートリッジにおいて、前記帯電部材は、導電性を有するブラシ部材であることが好ましい。

【0120】また、本発明のプロセスカートリッジにおいて、前記像担持体の最表面層における体積抵抗が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。

【0121】また、本発明のプロセスカートリッジにおいて、前記像担持体の最表面層は、金属酸化物導電微粒子が少なくとも分散された樹脂層であることが好ましい。

【0122】また、本発明のプロセスカートリッジにおいて、前記像担持体の表面の水に対する接触角が85度以上であることが好ましい。

【0123】更に、本発明のプロセスカートリッジにおいて、前記像担持体の最表面層は、フッ素系樹脂、シリ

コーン系樹脂及びポリオレフィン系樹脂から選ばれる1種以上の材料からなる滑剤微粒子が、少なくとも分散された層であることが好ましい。

【0124】本発明のプロセカートリッジにおいて、前記現像手段は、現像剤担持体が像担持体に対して100～1000 μ mの離間距離で対向するように設置されることが好ましい。

【0125】また、本発明のプロセカートリッジにおいて、前記現像手段は、現像剤担持体上に現像剤を5～30g/m²の密度で担持させた現像剤層を形成する手段を有することが好ましい。

【0126】また、本発明のプロセカートリッジにおいて、現像剤担持体が像担持体に対して所定の離間距離で対向して配置され、前記現像手段は、前記離間距離よりも薄い現像剤層を前記現像剤担持体上に形成する現像剤層規制手段を有することが好ましい。

【0127】また、本発明のプロセカートリッジにおいて、前記現像剤担持体と前記像担持体との間に、少なくともピークトゥピークの電界強度が $3 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6$ V/mであり、周波数が100～5000Hzの交流電界が現像バイアスの印加により形成されることが好ましい。

【0128】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0129】＜現像剤＞本発明の現像剤は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、1次粒子の個数平均径が4～50nmである無機微粉末と、1次粒子の個数平均径が50～500nmであり、かつ1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末とを少なくとも有し、0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子を15～60個数%含有し、かつ3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子を15～70個数%含有することを特徴とする。

【0130】本発明の現像剤を用いることによって、オゾンなどの放電生成物の生成が実質的に無く、低い印加電圧で均一な像担持体の帯電が得られる直接注入帯電機構を用いた一様帯電を、簡易な構成で均一に行うことができ、現像剤の長期にわたる繰り返し使用においても、帯電不良を生じず良好な画像が得られる画像形成方法が可能となる。また、本発明の現像剤を用いることによって、多量の現像剤成分が接触帯電部材に付着または混入しても、一様帯電性の低下を抑制し、帯電不良による画像不良の発生を抑えられた接触帯電による画像形成方法が可能となる。また、本発明の現像剤によって、現像兼クリーニング画像形成方法において良好な摩擦帯電特性を安定して示す現像剤が得られ、現像剤の長期にわたる繰り返し使用においても、転写残トナー粒子の回収不良や一様帯電または潜像形成の阻害による画像不良を生じ

ず良好な画像が得られ、廃トナー量を大幅に減らすことが可能な、低コストで小型化に有利な現像兼クリーニング画像形成方法が可能となる。

【0131】本発明の現像剤は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、1次粒子の個数平均径が4～50nmである無機微粉末と、1次粒子の個数平均径が50～500nmであり、かつ1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末とを有する。現像剤が有する導電性微粉末は、像担持体に形成された静電潜像を現像する際に、トナー粒子とともに適当量が現像剤担持体から像担持体に移行する。静電潜像が現像されることにより像担持体上に形成されたトナー画像は、転写工程において紙などの転写材に転移する。このとき、像担持体上の導電性微粉末も一部は転写材に付着するが、残りは像担持体上に付着保持されて残留する。トナー粒子の摩擦帯電極性と逆極性の転写バイアスを印加して転写を行う場合には、トナー粒子は転写材側に引かれて容易に転移するが、像担持体上の導電性微粉末は導電性であることで転写材に転移し難い。このため、導電性微粉末の一部は転写材に付着するものの残りは像担持体上に付着保持されて残留する。

【0132】像担持体上に繰り返して作像が行われる場合、転写工程と帯電工程との間にクリーニング工程の如く、像担持体上に付着保持されて残留した導電性微粉末を像担持体上から取り除く工程を持たない画像形成方法では、転写後の像担持体表面に残存したトナー粒子（以下、これを「転写残トナー粒子」という）および上記残存した導電性微粉末は、像担持体において像を担持する面（以下、これを「像担持面」という）の移動に伴って帯電部に持ち運ばれる。

【0133】帯電工程に接触帯電部材を用いる場合は、導電性微粉末は像担持体と接触帯電部材とが接触して形成する当接部である帯電部に持ち運ばれ、接触帯電部材に付着・混入する。従って、上記の当接部に導電性微粉末が介在した状態で像担持体の接触帯電が行なわれる。

【0134】導電性微粉末を接触帯電部材に付着・混入させ、帯電部に導電性微粉末が介在することにより、転写残トナー粒子の付着・混入により接触帯電部材が汚染されるにも拘わらず、接触帯電部材の抵抗を維持できるため、接触帯電部材による像担持体の帯電を良好に行うことができる。接触帯電部材の帯電部に十分な量の導電性微粉末が介在しない場合には、転写残トナー粒子の接触帯電部材への付着・混入による像担持体の帯電の低下が容易に起こり、画像汚れを生ずる。

【0135】更に、導電性微粉末を積極的に像担持体と接触帯電部材とが接触して形成する当接部に持ち運ぶことにより、接触帯電部材の像担持体への緻密な接触性と接触抵抗を維持できるため、接触帯電部材による像担持体の直接注入帯電を良好に行なわせることができる。

【0136】転写残トナー粒子は、帯電部を通過し、ま

たは接触帯電部材から徐々に像担持体上に吐き出され、像担持面の移動に伴って現像部に至り、現像工程において現像兼クリーニング、すなわち転写残トナー粒子の回収が行われる。また、転写工程の後に像担持体上に付着保持されて残留する導電性微粉末も、転写残トナー粒子と同様に像担持面の移動に伴って現像部に至る。すなわち、転写残トナー粒子とともに導電性微粉末が像担持体上に存在して、現像工程において転写残トナー粒子の回収が行われる。現像工程における転写残トナー粒子の回収が現像バイアス電界を利用して行われる場合には、転写残トナー粒子が現像バイアス電界によって回収されるのに対して、像担持体上の導電性微粉末は導電性であることで回収され難い。このため、導電性微粉末の一部は回収されるものの、残りは像担持体上に付着保持されて残留する。本発明者らの検討によれば、このように現像工程において回収され難い導電性微粉末が像担持体上に存在することで、像担持体上の転写残トナー粒子の回収性を向上させる効果が得られることが判明した。すなわち、像担持体上の導電性微粉末が像担持体上の転写残トナー粒子の回収助剤として働き、現像工程における転写残トナー粒子の回収をより確実なものとし、転写残トナー粒子の回収不良によるボジゴーストやカブリ等の画像欠陥を有効に防止することができる。

【0137】従来、現像剤に導電性微粉末を外部添加する目的の多くが、トナー粒子表面に導電性微粉末を付着させることにより、トナー粒子の摩擦帯電性を制御することであり、トナー粒子から遊離或いは脱離する導電性微粉末は、現像剤特性の変化または劣化、或いは像担持体の劣化を招く弊害として扱われてきた。これに対し、本発明の現像剤は、導電性微粉末をトナー粒子表面から積極的に遊離させる点で、従来多く検討されてきた現像剤への導電性微粉末の外部添加とは異なる。

【0138】本発明の現像剤は、導電性微粉末がトナー粒子表面から遊離し易く、導電性微粉末を転写後の像担持体上を経由して、像担持体と接触帯電部材とが接触して形成する当接部である帯電部に持ち運び、介在させることにより、帯電手段による像担持体の帯電性を向上させ、帯電性低下による画像不良の発生を防止し、安定して均一な様帯電を可能とする。また、現像工程において導電性微粉末が像担持体上に存在することで、導電性微粉末が像担持体上の転写残トナー粒子の回収助剤として働き、現像工程における転写残トナー粒子の回収をより確実なものとし、転写残トナー粒子の回収不良によるボジゴーストやカブリ等の画像欠陥を有効に防止することができる。

【0139】本発明においては、トナー粒子表面に付着してトナー粒子と共に挙動する導電性微粉末は、本発明の現像剤が効果として発現する像担持体の帯電性の促進及び現像兼クリーニング性能の向上に対して寄与せず、導電性微粉末が表面に付着したトナー粒子は、摩擦帯電

性が低下し、現像性の低下、現像兼クリーニングでの転写残トナー粒子回収性の低下、及び転写性の低下によって転写残トナー粒子量が増加することにより一様帯電または潜像形成を阻害する等の原因となる。

【0140】本発明の現像剤に含有される導電性微粉末は、画像形成が繰り返されることにより、現像工程で像担持面に残留した導電性微粉末及び新たに像担持面に移行した導電性微粉末が、像担持面の移動に伴い転写工程を経て帯電部に持ち運ばれることにより、帯電部に逐次に導電性微粉末が供給され続ける。従って、帯電部において導電性微粉末が脱落するなどして減少したり、導電性微粉末の一様帯電性促進能力が劣化したりした場合でも、帯電部に導電性微粉末が供給され続けるため、装置の長期にわたる繰り返し使用においても、像担持体の帯電性の低下を防止し、良好な一様帯電が安定して維持される。

【0141】本発明者らの、現像剤に添加する導電性微粉末の粒径による像担持体の帯電性促進効果及び現像兼クリーニング性に対する影響についての検討によれば、導電性微粉末のうち粒子径が非常に小さいもの（例えば $0.1\mu\text{m}$ 程度以下のもの）はトナー粒子表面に強固に付着し易く、現像工程で像担持面に導電性微粉末を十分には供給することができず、転写工程においてもトナー粒子表面から導電性微粉末が遊離しにくい。このため、転写後の像担持体上に導電性微粉末を積極的に残留させ、帯電部に導電性微粉末を積極的に供給することが困難となる。

【0142】したがって、像担持体の帯電性を向上させる効果が得られず、接触帯電部材に転写残トナー粒子が付着混入した場合には像担持体の帯電性低下による画像不良を生じやすい。また、現像兼クリーニング工程においても、像担持体上に導電性微粉末を供給することができないため、および像担持体上に供給されたとしても粒子径が小さすぎるために転写残トナー粒子の回収性を向上させる効果が得られず、転写残トナー粒子の回収不良によるボジゴーストやカブリ等の画像欠陥を有効に防止することができない。

【0143】また、導電性微粉末がトナー粒子表面に強固に付着した状態で、帯電部に持ち運ばれ接触帯電部材に付着混入した場合にも、トナー粒子による像担持体の帯電阻害をトナー粒子表面に強固に付着した導電性微粉末では抑制することができず、像担持体の帯電性を向上させる効果を十分に得られない。また、現像兼クリーニング工程においても、トナー粒子表面に強固に付着した導電性微粉末では、トナー粒子の回収性を向上させる効果は得られず、容易に転写残トナー粒子の回収不良による画像欠陥を生じやすくなる。

【0144】また、導電性微粉末のうち粒子径が大きすぎるもの（例えば、 $4\mu\text{m}$ 程度以上のもの）は、帯電部に供給されても粒径が大きいために均一に像担持体の帯電

性を促進することができず、導電性微粉末が帯電部材から脱落しやすくなり、安定して十分な粒子数の導電性微粉末を帯電部に介在させ続けることが困難となる。更に、単位重量当りの導電性微粉末の粒子数が減少するため、十分な像担持体の均一帯電促進効果が得られるだけの粒子数の導電性微粉末を帯電部に介在させるには、導電性微粉末の現像剤に対する添加量を大きくせざるを得なくなる。しかし、導電性微粉末の添加量を大きくしすぎると、現像剤全体としての摩擦帯電能及び現像性を低下させ、画像濃度低下やトナー飛散を生ずる。

【0145】また、導電性微粉末の粒径が大きいため、現像兼クリーニング工程における転写残トナー粒子の回収助剤としての効果が十分には得られない。転写残トナー粒子の回収を高めるために、導電性微粉末の像担持体上での存在量を大きくしすぎると、粒径が大きいため潜像形成工程への悪影響、例えば画像露光を遮ることによる画像欠陥を生じ易くなる。

【0146】本発明者らは、導電性微粉末の粒径の検討から、更に、実際の現像剤の挙動に直接関与する、外部添加剤を含む現像剤の粒度分布の検討、及び導電性微粉末の形態、特に1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末の検討へ進め、鋭意検討の末、本発明に至った。

【0147】すなわち、現像剤を、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、1次粒子の個数平均径が4～50nmである無機微粉末と、1次粒子の個数平均径が50～500nmであり、1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末とを少なくとも有し、0.60μm以上159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00μm以上2.00μm未満の粒径範囲の粒子を15～60個数%含有し、かつ3.00μm以上8.96μm未満の粒径範囲の粒子を15～70個数%含有する構成とすることで、接触帯電による一様帯電の緻密さ及び均一性をより向上させることができ、帯電不良を確実に防止することができることが判明した。また、現像兼クリーニングでの転写残トナー粒子の回収をより高め、転写残トナー粒子の回収不良によるボジゴーストやカブリ等の画像欠陥を確実に防止することができることが判明し、本発明に至った。

【0148】より詳細に説明すると、本発明の現像剤が有する1次粒子の個数平均径が4～50nmである無機微粉末は、トナー粒子表面に付着してトナー粒子とともに挙動することで、現像剤の流動性を改良し、トナー粒子の摩擦帯電を均一化させる。このため、トナー粒子の転写性を向上させ、接触帯電部材への転写残トナー粒子の混入量を低減し、像担持体の帯電性低下を防止し、現像兼クリーニング工程における転写残トナー粒子の回収での負荷を低減できる。

【0149】この無機微粉末は、1次粒子の個数平均径が4～50nmと小さく、トナーに付着している凝集体の状態であっても0.1μm以下のものがほとんどであ

り、現像剤の0.60μm以上159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布に実質的に影響を与えない。

【0150】これに対し、本発明の現像剤が有する導電性微粉末は、1次粒子の個数平均径が50～500nmであり、かつ1次粒子の凝集体を有するため、現像剤の0.60μm以上159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00μm以上2.00μm未満の粒径範囲の粒子の存在割合に寄与する。より具体的には、本発明の現像剤が有する導電性微粉末を、1次粒子の個数平均径が50～500nmであり、かつ1.00μm以上2.00μm未満の粒径範囲の1次粒子の凝集体粒子を少なくとも有するものとし、1.00μm以上2.00μm未満の粒径範囲の粒子の含有量が上記範囲となるように、この導電性微粉末を現像剤中に含有させることにより、上記本発明の効果を達成することができる。

【0151】本発明者らの検討によれば、1.00μm以上2.00μm未満の粒径範囲の導電性微粉末が、現像剤中に存在し、かつ個数平均径が50～500nmの1次粒子の凝集体からなることにより、接触帯電における接触帯電部材への転写残トナー粒子の付着・混入による像担持体の帯電不良を防止し、直接注入帯電における像担持体の一様帯電性を向上させ、現像兼クリーニングを用いた画像形成方法における転写残トナー粒子の回収不良を有効に防止する効果が顕著であることが判明した。

【0152】これは、1次粒子の個数平均径が50～500nmであり、1.00μm以上2.00μm未満の粒径を有する導電性微粉末の凝集体粒子は、トナー粒子表面に強固に付着しにくく、現像工程において像担持体上に導電性微粉末を十分に供給することができ、転写工程においてもトナー粒子表面から導電性微粉末が容易に遊離し、転写後の像担持体上を経て効率良く帯電部に供給され、帯電部において均一に分散して介在し、かつ帯電部に安定して保持されるためである。このため像担持体の帯電促進効果が高く、接触帯電部材の像担持体へのより緻密な接触性を可能とすることで、画像形成装置の長期にわたる繰り返し使用においても、像担持体の帯電性の低下を防止し、良好な一様帯電が安定して維持される。また、帯電工程に接触帯電部材を用いた現像兼クリーニング画像形成方法のように、転写残のトナー粒子による帯電部材の汚染が避けられない場合にでも、像担持体の帯電性の低下を防止することができ、さらに、現像兼クリーニング工程での転写残トナー粒子の回収性を顕著に高めることができる。

【0153】本発明者らは、1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末の検討から、1次粒子の個数平均径が50～500nmであり、1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末を現像剤が有するものとし、現像剤中での1.0

0 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の含有量が15~60個数%となるように導電性微粉末を現像剤中に含有させた場合(この時、導電性微粉末は1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径を有する凝集体粒子を少なくとも有する)、上記凝集体を有する導電性微粉末の粒子は、トナー粒子表面からより遊離し易く、現像工程において像担持体上に導電性微粉末をより安定して供給することができ、転写工程においてもトナー粒子表面から導電性微粉末をより遊離し易くし、転写後の像担持体上に残留する導電性微粉末の比率を高めることが可能であることを見い出した。また、上記凝集体を有する導電性微粉末の粒子は、接触帯電部材に付着、混入することで、導電性微粉末を介しての接触帯電部材の像担持体へのより緻密な接触性が得られ、像担持体のより均一な帯電を可能とすることが判明した。さらに、上記凝集体を有する導電性微粉末の粒子は、現像兼クリーニングにおける像担持体上の転写残トナー粒子の回収助剤として働きが大きく、像担持体上の転写残トナー粒子の回収性を向上させる効果がより顕著であることが判明した。

【0154】上記凝集体を有する導電性微粉末の粒子が、トナー粒子表面からより遊離し易い理由は以下のように考えられる。

【0155】すなわち、上記凝集体を有する導電性微粉末と同等の粒度分布を1次粒子で有する実質的に凝集体を含まない導電性微粉末と比較して、上記凝集体を有する導電性微粉末は、1次粒子間の空隙を有すること或いは形状が不定形化することにより、粉体としての高密度が低くなる。このため、トナー粒子に1次粒子の個数平均径が4~50nmである無機微粉末と導電性微粉末とを添加混合する際に、導電性微粉末を上記凝集体を有する導電性微粉末とした場合混合性が低下し、導電性微粉末のトナー粒子表面への付着性がより弱まる。

【0156】したがって、上述の如き凝集体を有する導電性微粉末の粒子は、現像剤中でトナー粒子から遊離して存在する確率がより高いため、現像工程において像担持体上により安定して供給することができる。また、トナー粒子表面に付着している上記凝集体を有する導電性微粉末の粒子は、トナー粒子表面からより遊離し易くなるため、転写後の像担持体上に残留する導電性微粉末の粒子数を高めることが可能になる。

【0157】このため、帯電部に転写残トナー粒子とともに導電性微粉末が介在した状態で像担持体の接触帯電が行なわれる場合、接触帯電部材に付着または混入した現像剤成分における転写残トナー粒子に対する導電性微粉末の含有比率がより高まることで、転写残トナー粒子による像担持体の帯電の阻害がより抑制され、接触帯電部材の像担持体への接触性がより高まり、あるいは現像剤成分が付着または混入した接触帯電部材の接触抵抗の上昇を抑制することができるため、接触帯電部材による像担持体の帯電をより良好に行なわせることができる。

【0158】また、凝集体を有する導電性微粉末を用いることで、像担持体と接触帯電部材との当接部に導電性微粉末が介在した状態において、導電性微粉末の一個の粒子当りの像担持体との接触点数が増加すると考えられる。接触点数が増加するため、凝集体を有する導電性微粉末の粒子が、接触帯電部材に付着または混入することで、導電性微粉末を介しての接触帯電部材の像担持体へのより緻密な接触性が得られる。

【0159】すなわち、凝集体を有さない導電性微粉末では、像担持体と接触帯電部材との当接部に導電性微粉末が介在した場合の導電性微粉末の一個の粒子当りの像担持体との接触点数は、面接触及び点接触を考慮しても1点よりも大幅に増加させることは困難である。例えば、導電性微粉末が真球状の粒子の場合には、帯電当接部に理想的に一層の真球状導電性微粉末が介在したとしても、導電性微粉末の一個の粒子当りの像担持体との接触点数は1点である。導電性微粉末の一個の粒子当りの像担持体との接触点数を増加させるために歪な形状の導電性微粉末を用いることは、像担持体を傷つけたり、導電性微粉末粒子の劣化が生じやすく、トナー粒子の摩擦帯電性を徐々に変化させたりするために好ましくない。

【0160】これに対し、1次粒子の個数平均径が50~500nmであり、1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末では、導電性微粉末(凝集体)の一個の粒子当りの像担持体との接触点数を複数個とすることが容易であり、像担持体へのより緻密な接触性が得られ、より均一性の高い直接注入帯電機構による一様帯電を行うことが可能となる。

【0161】さらに、上述の如き、凝集体を有する導電性微粉末を用いることで、転写後の像担持体上において、残留する導電性微粉末の転写残トナー粒子に対する比率が高まることで、転写残トナー粒子の回収を行う現像兼クリーニング工程における像担持体上においても、転写残トナー粒子に対する回収助剤として働く導電性微粉末の含有比率がより高まり、転写残トナー粒子をより確実に回収することができる。また、上記凝集体を有する導電性微粉末の粒子は、現像兼クリーニングにおける像担持体上の転写残トナー粒子の回収助剤として働きが大きく、像担持体上の転写残トナー粒子の回収性を向上させる効果がより顕著となる。

【0162】上記凝集体を有する導電性微粉末の1次粒子の個数平均径は、50~500nmである必要がある。導電性微粉末の1次粒子の個数平均径が上記範囲内であり、現像剤中での1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の含有量を15~60個数%とすることにより、上述の効果が得られる。導電性微粉末の1次粒子の個数平均径が、上記範囲よりも大きすぎる場合には、導電性微粉末が凝集体を有することによる上述の効果が小さく、実質的に凝集体を有さない導電性微粉末を現像剤に添加した場合と同様になってしまい、像担持

体の帯電促進効果及び現像兼クリーニングにおける転写残トナー粒子の回収性向上効果が十分に得られない。また、導電性微粉末の1次粒子の個数平均径が、上記範囲よりも小さすぎる場合には、凝集していない1次粒子の数が多くなり、あるいは凝集体から脱落する1次粒子の数が增多してしまうため、現像剤の摩擦帯電性の低下が顕著となる。

【0163】また、本発明者らの検討によれば、現像剤が0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布における1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子を15~60個数%含有することが必要である。上記粒径測定範囲における1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の含有量を上記範囲とすることにより、帯電工程における像担持体の一様帯電性の向上を図ることができる。また、適度な量の導電性微粉末を帯電部に安定して存在させることができるため、後の露光工程において、導電性微粉末が像担持体上に過剰に存在することによる露光不良を防止することができる。現像剤中の1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の含有量が15個数%未満の場合には、接触帯電による像担持体の一様帯電性を向上させることができず、現像兼クリーニングでの転写残トナー粒子の回収不良を有効に防止する効果が十分ではない。また、現像剤中の1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の含有量が60個数%を超える場合には、過剰の導電性微粉末が帯電部に供給されるため、帯電部に保持しきれない導電性微粉末が露光光を遮る程度までに像担持体上に排出され、露光不良による画像欠陥を生じる、或いは飛散して機内を汚染する等の弊害を著しく生じ易くなる。

【0164】また、現像剤の0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布における粒子径が1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の含有量は、20~50個数%であることがより好ましく、20~45個数%であることがさらに好ましい。上記粒子の含有量をこの範囲とすることで、接触帯電による像担持体の一様帯電性をより向上させ、現像兼クリーニングを用いた画像形成方法における転写残トナー粒子の回収不良を有効に防止する効果がより高まる。更に、過剰の導電性微粉末が帯電部に供給されることを防止し、帯電部に保持しきれない導電性微粉末が多量に像担持体上に排出されることによる露光不良による画像欠陥の発生をより確実に抑制できる。

【0165】本発明の現像剤に、0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子を15~60個数%含有させるには、上述したように、1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の現像剤中の含有量が上記範囲となるようにこの導電性微粉末を含有させることが好ましい。しかしながら、

現像剤の0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布における1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子は、上記導電性微粉末のみに限られるものではなく、トナー粒子や現像剤に添加される他の粒子が含まれていてもよい。

【0166】本発明の現像剤が有するトナー粒子は、公知の製法によって得ることが可能であり、トナー製法及び製造条件等によって生じる1.00 μ m以上2.00 μ m未満の超微粒子の量は変化する。しかし、トナー粒子は、トナー粒子の0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子を0~15個数%含有することが好ましく、0~10個数%含有することがさらに好ましい。トナー粒子の0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の含有量が上記範囲を超えると、このような粒径を有するトナー粒子の摩擦帯電性が、平均粒径付近の粒径を有するトナー粒子の摩擦帯電性と大きく異なるため、トリボ分布がブロードになり、現像性が低下し、実用に適さなくなる傾向がある。

【0167】また、本発明の現像剤は、0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子を15~70個数%含有している。

【0168】本発明の現像剤においては、3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子は、像担持体上に形成された静電潜像を現像してトナー画像を形成し、転写材に転写して、転写材上に画像を形成することに關して有効な粒子であり、所定量が必要とされる。すなわち、3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子には、像担持体上に形成された静電潜像に静電的に付着し、静電潜像を忠実にトナー画像として現像するのに適した摩擦帯電特性を持たせることができる。

【0169】3.00 μ m未満の粒子径の粒子は、過剰な帯電を保持したり、過度に摩擦帯電電荷を減衰させる原因となるため、安定した摩擦帯電特性を持たせることが困難となる。そのため、像担持体上の静電潜像のない部分(画像の白地部)への付着量が多くなり易く、忠実に静電潜像を現像することが困難である。また、3.00 μ m未満の粒子径の粒子は、紙等の表面に繊維による凹凸を有する転写材に対しては良好な転写性を維持することが困難となり、転写残トナー粒子が増大する。このため、転写残トナー粒子が像担持体に多量に付着した状態で帯電工程に供されるため、そして接触帯電部材に多量の転写残トナー粒子が付着・混入するため、像担持体の帯電が阻害され導電性微粉末を介して接触帯電部材が像担持体と緻密な接触性を有することで像担持体の帯電性を高める本発明の効果が得られない。また、転写残トナー粒子の粒径が小さくなると、転写残トナー粒子に働く

機械的、静電的、磁性トナーの場合には磁気的な回収力が小さくなるため、相対的に転写残トナー粒子と像担持体との付着力が大きくなり、現像工程での転写残トナー粒子の回収性が低下し、転写残トナー粒子の回収不良によるポジゴーストやカブリ等の画像欠陥を生ずる。

【0170】また、8.96 μ m以上の粒子径の粒子は、静電潜像を忠実にトナー画像として現像するのに十分に高い摩擦帯電特性を持たせることが困難である。一般に現像剤の粒径が大きいほど得られるトナー画像の解像性が低いものになるが、本発明の1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の現像剤中の含有量が所定の範囲となるように導電性微粉末を含有させた現像剤では、現像剤中に多くの導電性微粉末の粒子を含有するため、特に粒子径の大きいトナー粒子の摩擦帯電量が低下し易くなり、8.96 μ m以上の粒子径の粒子には、静電潜像を忠実にトナー画像として現像するのに十分に高い摩擦帯電特性を持たせることが困難となる。

【0171】したがって、0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子の含有量を上記範囲とすることにより、静電潜像を忠実にトナー画像として現像するのに適した摩擦帯電特性を持たせるトナー粒子を確保し、本発明の1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の現像剤中の含有量が所定の範囲となるように導電性微粉末を含有させた現像剤を用いて、高画像濃度で解像性に優れた画像を得ることが可能となる。

【0172】本発明において、現像剤中の3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子の含有量が15個数%未満の場合には、静電潜像を忠実にトナー画像として現像するのに適した摩擦帯電特性を持たせるトナー粒子を確保することが困難となる。このため、得られる画像は、カブリが多い、画像濃度が低い、あるいは解像度が低い画像となる。

【0173】また、現像剤中の3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子の含有量が70個数%を超える場合は、前述した1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の現像剤中の含有量が所定の範囲とすることが困難となるため、1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の現像剤中の含有量が所定の範囲にあったとしても、3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子の含有量に対して相対的に1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子が不足するために、接触帯電による像担持体の一様帯電性を十分に向上させることができず、現像兼クリーニングでの転写残トナー粒子の回収不良を有効に防止する効果が十分ではない。

【0174】本発明の現像剤の0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布における粒子径が3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径

範囲の粒子の含有量は、20～65個数%であることがより好ましく、25～60個数%であることがさらに好ましい。上記粒子の含有量をこの範囲とすることで、接触帯電による像担持体の一様帯電性をより向上させ、現像兼クリーニングを用いた画像形成方法における転写残トナー粒子の回収不良を有効に防止する効果より高めることができ、かつ高画像濃度でカブリが少なく解像性に優れた画像を得ることができる。

【0175】上述したように、静電潜像を忠実にトナー画像として現像するのに適した摩擦帯電特性を持たせる粒子を確保し、高画像濃度でカブリが少なく解像性に優れた画像を得るために、本発明の現像剤は、0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子を15～70個数%含有する。したがって、3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子の現像剤中の含有量が、トナー粒子に起因することが望ましい。しかしながら、現像剤中の0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子はトナー粒子のみに限られるものではなく、導電性微粉末や現像剤に添加される他の粒子が含まれていてもよい。

【0176】本発明の現像剤は、0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、8.96 μ m以上の粒子が現像剤中で0～20個数%であることが好ましい。

【0177】前述したように、8.96 μ m以上の粒子径の粒子は、本発明の1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子の現像剤中の含有量が所定の範囲となるように導電性微粉末を含有させた現像剤では、現像剤中に多くの導電性微粉末の粒子を含有するため、静電潜像を忠実にトナー画像として現像するのに十分に高い摩擦帯電特性を持たせることが困難となる。このような上記粒径測定範囲における8.96 μ m以上の粒子の現像剤中の含有量が、20個数%を超える場合は、現像剤全体として静電潜像を忠実にトナー画像として現像するのに十分に高い摩擦帯電特性を持たせることが困難となり、また得られる画像の解像性が低いものになる。

【0178】また、粒径の大きなトナー粒子が、転写残トナー粒子として帯電部に持ち運ばれると像担持体の帯電不良を引き起こし易くなり、接触帯電部材の像担持体への接触性を損ない、導電性微粉末を介して接触帯電部材が像担持体と緻密な接触性を有することで得られる本発明の効果が得られ難くなる。更には、粒径の大きな転写残トナー粒子を現像工程で回収しようとする場合にも、潜像形成工程での露光を遮ることで、粒径の大きな転写残トナー粒子が回収されずに画像欠陥となってしまいやすい。

【0179】したがって、本発明の現像剤は、0.60

μm 以上159.21 μm 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、8.96 μm 以上の粒子を0~20個数%、更には0~10個数%含有していることが好ましく、0~7個数%含有していることが特に好ましい。上記粒子の含有量をこの範囲とすることで、高画像濃度でカブリが少なく解像性に優れた画像を得ることができる。

【0180】また、本発明の現像剤は、現像剤の0.60 μm 以上159.21 μm 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、1.00 μm 以上2.00 μm 未満の粒径範囲の粒子の含有量をA(個数%)、2.00 μm 以上3.00 μm 未満の粒径範囲の粒子の含有量をB(個数%)とすると、次式

$$A > B$$

を満足することが好ましく、次式

$$A > 2B$$

を満足することがより好ましい。

【0181】すなわち、2.00 μm 以上3.00 μm 未満の粒径範囲の粒子の含有量B(個数%)は、1.00 μm 以上2.00 μm 未満の粒径範囲の粒子の含有量A(個数%)よりも少ないことが好ましい。本発明の現像剤の0.60 μm 以上159.21 μm 未満の測定粒径範囲における個数基準の粒度分布が上記関係を満足する場合、帯電部において導電性微粉末がより均一に分散して介在することができ、帯電部に転写残トナー粒子が介在することによる像担持体の帯電阻害に打ち勝って、像担持体へのより緻密な接触性を得られることで、良好な様帯電性が得られる。また、現像兼クリーニング時の像担持体上での導電性微粉末の転写残トナー粒子の転写助剤としての効果も、現像剤の上記測定粒径範囲における個数基準の粒度分布が上記関係を満足することでより高まる。現像剤中での1.00 μm 以上2.00 μm 未満の粒径範囲の粒子の含有量A(個数%)が、2.00 μm 以上3.00 μm 未満の粒径範囲の粒子の含有量B(個数%)以下であると、帯電部における導電性微粉末(導電性微粉末が接触帯電部材に保持または混入した際の、接触帯電部材の帯電領域での導電性微粉末)の介在の均一分散性が低下し、像担持体の帯電均一化効果及び帯電促進効果が低下し易くなる。また、導電性微粉末の転写残トナー粒子の転写助剤としての効果をより高めることができない。

【0182】これらの観点より、1.00 μm 以上2.00 μm 未満の粒径範囲の粒子の含有量A(個数%)が、2.00 μm 以上3.00 μm 未満の粒径範囲の粒子の含有量B(個数%)よりも大きいことが好ましく、1.00 μm 以上2.00 μm 未満の粒径範囲の粒子の含有量A(個数%)が、2.00 μm 以上3.00 μm 未満の粒径範囲の粒子の含有量B(個数%)の2倍よりも大きいことがより好ましい。

【0183】また、本発明の現像剤は、現像剤の0.6

0 μm 以上159.21 μm 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μm 以上15.04 μm 未満の粒径範囲での下記式で示される個数分布の変動係数 K_n が、5~40であることが好ましい。

$$\text{個数分布の変動係数 } K_n = (S_n / D_1) \times 100$$

[式中、 S_n は3.00 μm 以上15.04 μm 未満の粒径範囲での個数分布の標準偏差を表し、 D_1 は3.00 μm 以上15.04 μm 未満の粒径範囲での個数基準の平均円相当径(μm)を表す。]

【0184】個数分布の標準偏差 S_n は下記式より求められる。

$$\text{標準偏差 } S_n = \{ \sum (d_{n_i} - D_1)^2 / n \}^{1/2}$$

[式中、 d_{n_i} は3.00 μm 以上15.04 μm 未満の粒径範囲における各粒子の円相当径を表し、 D_1 は3.00 μm 以上15.04 μm 未満の粒径範囲での個数基準の平均円相当径(μm)を表し、 n は3.00 μm 以上15.04 μm 未満の粒径範囲での全粒子数を表す。]

【0185】上記変動係数 K_n が5~40であることで、トナー粒子と無機微粉末とのより均一な混合性が得られ、かつトナー粒子の帯電量分布がシャープ化されるため、カブリとなるトナー粒子が減少し、転写性が向上する。そのため、帯電部へ持ち運ばれる転写残トナー粒子が減少し、より安定して像担持体の帯電阻害を抑制できる。また、現像兼クリーニング工程での転写残トナー粒子の回収をより安定して行うことができるため、回収不良による画像欠陥をより確実に抑制できる。トナー粒子の帯電量分布をさらにシャープ化させるために、上記変動係数 K_n が5~30であることがより好ましい。

【0186】また、本発明の現像剤は、現像剤の0.60 μm 以上159.21 μm 未満の粒径範囲の体積基準の粒度分布から求められる体積平均粒径が4~10 μm であることが好ましく、3.00 μm 以上15.04 μm 未満の粒径範囲での下記式で示される体積分布の変動係数 K_v が、10~30であることが好ましい。

$$\text{体積分布の変動係数 } K_v = (S_v / D_3) \times 100$$

[式中、 S_v は3.00 μm 以上15.04 μm 未満の粒径範囲での体積分布の標準偏差を表し、 D_3 は3.00 μm 以上15.04 μm 未満の粒径範囲での体積基準の体積平均粒径(μm)を示す。]

【0187】体積分布の標準偏差 S_v は下記式より求められる。

$$\text{標準偏差 } S_v = \{ \sum (d_{v_i} - D_3)^2 / n \}^{1/2}$$

[式中、 d_{v_i} は3.00 μm 以上15.04 μm 未満の粒径範囲における各粒子の体積径を表し、 D_3 は3.00 μm 以上15.04 μm 未満の粒径範囲での体積基準の体積平均粒径を表し、 n は3.00 μm 以上15.04 μm 未満の粒径範囲での全粒子数を表す。]

【0188】現像剤の体積平均粒径が4 μm よりも小さい場合には、無機微粉末及び導電性微粉末との均一な混

合性が得にくく、安定した像担持体の帯電促進効果が得にくい傾向がある。また、転写残トナー粒子の現像兼クリーニングでの回収性が低下する傾向がある。体積平均粒径が $10\mu\text{m}$ よりも大きい場合には、安定した像担持体の帯電促進効果を得るために必要な量の導電性微粉末を添加すると、高温環境下で十分な現像剤の摩擦帯電量が得られず、画像濃度の低下、カブリの増大などによる画質低下を生じる傾向がある。また、転写残トナー粒子量が増大し、像担持体の帯電性を阻害する傾向がある。さらに、現像兼クリーニング工程での転写残トナー粒子の回収率が低下する傾向がある。このような観点から、現像剤の体積平均粒径は $3.5\sim 9\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0189】また、現像剤の $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲における体積基準の変動係数(Kv)が $10\sim 30$ であることで、 $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲のトナー粒子の帯電量分布がシャープ化され、カブリとなるトナー粒子及び転写残トナー粒子が減少し、より安定して像担持体の帯電阻害を抑制できる。また、現像兼クリーニング工程での転写残トナー粒子の回収率を高め、回収不良による画像欠陥を有効に防止できる。上記変動係数Kvは、 $15\sim 25$ であることがより好ましい。

【0190】更に、本発明の現像剤は、 $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲において、下記式より求められる円形度aが 0.90 以上である粒子を $90\sim 100$ 個数%含有することが好ましく、 $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲において、円形度aが 0.90 以上である粒子を $93\sim 100$ 個数%含有することがより好ましい。

円形度 $a = L_0 / L$

(式中、 L_0 は粒子の投影像と同じ面積をもつ円の周囲長を表し、Lは粒子の投影像の周囲長を表す。)

【0191】本発明者らの検討によれば、現像剤中の $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子の円形度aが、導電性微粉末の帯電部への供給性に大きく関与し、 $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲で円形度の高い粒子を多く含有する現像剤では、導電性微粉末がトナー粒子から遊離しやすいので、帯電部への導電性微粉末の供給性が優れるため、画像形成装置の長期にわたる繰り返し使用によっても像担持体の良好な一様帯電を安定して維持することができる。

【0192】 $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子のうち、形状が歪な粒子においては、導電性微粉末が遊離しにくいために、 $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲に形状が歪な粒子を多く有する現像剤では、導電性微粉末の帯電部への供給性が劣り、画像形成装置の長期にわたる繰り返し使用によって像担持体の帯電の促進効果が低下し、良好な一様帯電を安定して維持することが困難となる傾向があることが判

明した。さらに、導電性微粉末が、 $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲で形状が歪な粒子に付着して帯電部へ供給されたとしても、帯電部に安定して保持されず、像担持体の帯電促進効果は極めて小さい。すなわち、現像剤中の $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子のうちの、円形度の低い粒子数を少なくすることで、帯電部への導電性微粉末の供給が円滑かつ安定して行われることが判明した。

【0193】また、 $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲で円形度の高い粒子は、像担持体との付着力が小さいため、転写性に優れると同時に現像兼クリーニング工程での粒子の回収性にも優れる。さらに、上述したように、導電性微粉末がトナー粒子から遊離しやすいため、転写残トナー粒子の回収助剤として作用するトナー粒子から遊離した導電性微粉末の像担持体上への供給性に優れる点からも、現像兼クリーニング工程での転写残トナー粒子の回収性を高められる。すなわち、現像剤が $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子のうちに、円形度の高い粒子数を多く含有することで、現像兼クリーニング工程でのトナー粒子の回収不良による画像欠陥の発生をより安定して抑制することができる。

【0194】また、粒径が $3\mu\text{m}$ 未満のトナー粒子では、トナー粒子の形状と上記粒径範囲の導電性微粉末のトナー粒子からの遊離し易さには相関が弱い。粒径が $3\mu\text{m}$ 未満のトナー粒子は、トナー粒子の形状に関わらず、転写性に劣り、転写残トナー粒子として像担持体上に残留してしまう傾向が強い。

【0195】更なる検討の結果、現像剤の $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子において、円形度aが 0.90 以上である粒子を $90\sim 100$ 個数%含有することにより、帯電部に持ち運ばれて均一に分散して安定して保持され像担持体の帯電促進効果を示し、転写残トナー粒子の回収性を高める効果の高い粒径範囲の粒径を有する導電性微粉末が、トナー粒子から遊離し易く、帯電部へより安定して供給され、画像形成装置の長期にわたる繰り返し使用によっても像担持体の良好な一様帯電をより安定して維持することができ、転写残トナー粒子による像担持体の帯電阻害をさらに抑制できることが判明した。また、現像兼クリーニング工程でのトナー粒子の回収性に関しても、転写工程後の像担持体上への導電性微粉末の供給がより安定して行われることにより、転写残トナー粒子の回収助剤としての効果が十分に発現され、より優れた転写残トナー粒子回収性を示すことが判明した。

【0196】本発明の現像剤は、現像剤の $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子において、円形度aが 0.90 以上である粒子を $93\sim 100$ 個数%含有することがより好ましい。上記円形度aが 0.90 以上である粒子を $93\sim 100$ 個数%含有することで、

帯電部への導電性微粉末の供給がより安定して行われ、より高い像担持体の帯電促進効果が得られ、クリーナーレス画像形成においても転写残トナー粒子の回収性がより高まる。

【0197】なお、現像剤の $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子は、トナー粒子を主として含むものであるが、トナー粒子のみに限定されるものではなく、一部は導電性微粉末あるいは他の添加剤を含むものであっても、その粒子の形状による本発明の効果をもたらす粒径の導電性微粉末の遊離し易さに関して、トナー粒子と同様の傾向を示す。

【0198】本発明の現像剤は、 $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲において、下記式より求められる円形度分布の標準偏差SDが 0.045 以下であることが好ましい。

$$\text{標準偏差 } SD = \{ \sum (a_i - a_m)^2 / n \}^{1/2}$$

[式中、 a_i は $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲での各粒子の円形度を表し、 a_m は $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲での粒子の平均円形度を表し、 n は $3.00\mu\text{m}$ 以上 $15.04\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲での全粒子数を表す。]

【0199】現像剤の上記円形度分布の標準偏差SDが 0.045 以下であることで、トナー粒子からの導電性微粉末の遊離性が安定し、像担持体上への導電性微粉末の供給がより安定するため、より安定して像担持体の帯電阻害を抑制でき、現像兼クリーニング工程でのトナー粒子の回収がより安定する。

【0200】本発明において、現像剤の、特定の粒径範囲の粒子の含有量、特定の粒径範囲での粒度分布の変動係数、平均粒径、特定の粒径範囲での特定の円形度を有する粒子の含有量、及び特定の粒径範囲での円形度分布の標準偏差は、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000（東亜医用電子社製）によって測定される円相当径を「粒径」と定義し、 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $159.21\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒度分布及び円形度分布を用いて求める。

【0201】フロー式粒子像分析装置による測定は、フィルターを通して微細なごみを取り除き、その結果とし

て 10^3 cm^3 の水中に測定範囲（例えば、円相当径 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $159.21\mu\text{m}$ 未満）の粒子数が20個以下の水50ml中に界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を数滴加え、更に、測定試料を適当量（例えば、 $2\sim 50\text{ mg}$ ）加え、超音波分散器で3分間分散処理を行い、測定試料の粒子濃度を $8000\sim 10000\text{ 個}/10^3\text{ cm}^3$ （測定円相当径範囲の粒子を対象として）に調整した試料分散液を用いて、 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $159.21\mu\text{m}$ 未満の円相当径を有する粒子の粒度分布及び円形度分布を測定する。

【0202】測定の概略は、東亜医用電子社（株）発行のFPIA-1000のカatalog（1995年6月版）、測定装置の操作マニュアル及び特開平8-136439号公報に記載されているが、以下の通りである。

【0203】試料分散液は、フラットで扁平な透明フローセル（厚み約 $200\mu\text{m}$ ）の流路（流れ方向に沿って広がっている）を通過させる。フローセルの厚みに対して交差して通過する光路を形成するように、ストロボとCCDカメラが、フローセルに対して、相互に反対側に位置するように装着される。試料分散液が流れている間に、ストロボ光がフローセルを流れている粒子の画像を得るために $1/30$ 秒間隔で照射され、その結果、それぞれの粒子は、フローセルに平行な一定範囲を有する2次元画像として撮影される。それぞれの粒子の2次元画像の面積から、同一の面積を有する円の直径を円相当径として算出する。また、それぞれの粒子の2次元画像から、粒子の投影像と同一の面積を有する円の周囲長及び粒子像の周囲長を算出し、これらの比を求めることにより各粒子の円形度が得られる。測定結果（粒度分布及び円形度分布の頻度％及び累積％）は、 $0.06\sim 400\mu\text{m}$ の範囲を226チャンネル（下記表1に示す。1オクターブに対し30チャンネルに分割）に分割して得ることができる。実際の測定では、円相当径が $0.60\mu\text{m}$ 以上 $159.21\mu\text{m}$ 未満の範囲で粒子の測定を行う。

【0204】

【表1】

| 粒径範囲(μm) | 粒径範囲(μm) | 粒径範囲(μm) | 粒径範囲(μm) |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0.60 ~ 0.61 | 3.09 ~ 3.18 | 15.93 ~ 16.40 | 82.15 ~ 84.55 |
| 0.61 ~ 0.63 | 3.18 ~ 3.27 | 16.40 ~ 16.88 | 84.55 ~ 87.01 |
| 0.63 ~ 0.65 | 3.27 ~ 3.37 | 16.88 ~ 17.37 | 87.01 ~ 89.55 |
| 0.65 ~ 0.67 | 3.37 ~ 3.46 | 17.37 ~ 17.88 | 89.55 ~ 92.17 |
| 0.67 ~ 0.69 | 3.46 ~ 3.57 | 17.88 ~ 18.40 | 92.17 ~ 94.88 |
| 0.69 ~ 0.71 | 3.57 ~ 3.67 | 18.40 ~ 18.94 | 94.88 ~ 97.63 |
| 0.71 ~ 0.73 | 3.67 ~ 3.78 | 18.94 ~ 19.49 | 97.63 ~ 100.48 |
| 0.73 ~ 0.75 | 3.78 ~ 3.89 | 19.49 ~ 20.06 | 100.48 ~ 103.41 |
| 0.75 ~ 0.77 | 3.89 ~ 4.00 | 20.06 ~ 20.65 | 103.41 ~ 106.43 |
| 0.77 ~ 0.80 | 4.00 ~ 4.12 | 20.65 ~ 21.25 | 106.43 ~ 109.53 |
| 0.80 ~ 0.82 | 4.12 ~ 4.24 | 21.25 ~ 21.87 | 109.53 ~ 112.73 |
| 0.82 ~ 0.84 | 4.24 ~ 4.36 | 21.87 ~ 22.51 | 112.73 ~ 116.02 |
| 0.84 ~ 0.87 | 4.36 ~ 4.49 | 22.51 ~ 23.16 | 116.02 ~ 119.41 |
| 0.87 ~ 0.89 | 4.49 ~ 4.62 | 23.16 ~ 23.84 | 119.41 ~ 122.89 |
| 0.89 ~ 0.92 | 4.62 ~ 4.76 | 23.84 ~ 24.54 | 122.89 ~ 126.48 |
| 0.92 ~ 0.95 | 4.76 ~ 4.90 | 24.54 ~ 25.25 | 126.48 ~ 130.17 |
| 0.95 ~ 0.97 | 4.90 ~ 5.04 | 25.25 ~ 25.99 | 130.17 ~ 133.97 |
| 0.97 ~ 1.00 | 5.04 ~ 5.19 | 25.99 ~ 26.75 | 133.97 ~ 137.88 |
| 1.00 ~ 1.03 | 5.19 ~ 5.34 | 26.75 ~ 27.53 | 137.88 ~ 141.90 |
| 1.03 ~ 1.06 | 5.34 ~ 5.49 | 27.53 ~ 28.33 | 141.90 ~ 146.05 |
| 1.06 ~ 1.09 | 5.49 ~ 5.65 | 28.33 ~ 29.16 | 146.05 ~ 150.31 |
| 1.09 ~ 1.12 | 5.65 ~ 5.82 | 29.16 ~ 30.01 | 150.31 ~ 154.70 |
| 1.12 ~ 1.16 | 5.82 ~ 5.99 | 30.01 ~ 30.89 | 154.70 ~ 159.21 |
| 1.16 ~ 1.19 | 5.99 ~ 6.16 | 30.89 ~ 31.79 | 159.21 ~ 163.86 |
| 1.19 ~ 1.23 | 6.16 ~ 6.34 | 31.79 ~ 32.72 | 163.86 ~ 168.64 |
| 1.23 ~ 1.28 | 6.34 ~ 6.53 | 32.72 ~ 33.67 | 168.64 ~ 173.56 |
| 1.28 ~ 1.30 | 6.53 ~ 6.72 | 33.67 ~ 34.65 | 173.56 ~ 178.63 |
| 1.30 ~ 1.34 | 6.72 ~ 6.92 | 34.65 ~ 35.67 | 178.63 ~ 183.84 |
| 1.34 ~ 1.38 | 6.92 ~ 7.12 | 35.67 ~ 36.71 | 183.84 ~ 189.21 |
| 1.38 ~ 1.42 | 7.12 ~ 7.33 | 36.71 ~ 37.78 | 189.21 ~ 194.73 |
| 1.42 ~ 1.46 | 7.33 ~ 7.54 | 37.78 ~ 38.88 | 194.73 ~ 200.41 |
| 1.46 ~ 1.50 | 7.54 ~ 7.76 | 38.88 ~ 40.02 | 200.41 ~ 206.26 |
| 1.50 ~ 1.55 | 7.76 ~ 7.99 | 40.02 ~ 41.18 | 206.26 ~ 212.28 |
| 1.55 ~ 1.59 | 7.99 ~ 8.22 | 41.18 ~ 42.39 | 212.28 ~ 218.48 |
| 1.59 ~ 1.64 | 8.22 ~ 8.46 | 42.39 ~ 43.62 | 218.48 ~ 224.86 |
| 1.64 ~ 1.69 | 8.46 ~ 8.71 | 43.62 ~ 44.90 | 224.86 ~ 231.42 |
| 1.69 ~ 1.73 | 8.71 ~ 8.96 | 44.90 ~ 46.21 | 231.42 ~ 238.17 |
| 1.73 ~ 1.79 | 8.96 ~ 9.22 | 46.21 ~ 47.56 | 238.17 ~ 245.12 |
| 1.79 ~ 1.84 | 9.22 ~ 9.49 | 47.56 ~ 48.94 | 245.12 ~ 252.28 |
| 1.84 ~ 1.89 | 9.49 ~ 9.77 | 48.94 ~ 50.37 | 252.28 ~ 259.64 |
| 1.89 ~ 1.95 | 9.77 ~ 10.05 | 50.37 ~ 51.84 | 259.64 ~ 267.22 |
| 1.95 ~ 2.00 | 10.05 ~ 10.35 | 51.84 ~ 53.36 | 267.22 ~ 275.02 |
| 2.00 ~ 2.08 | 10.35 ~ 10.65 | 53.36 ~ 54.91 | 275.02 ~ 283.05 |
| 2.08 ~ 2.12 | 10.65 ~ 10.96 | 54.91 ~ 56.52 | 283.05 ~ 291.31 |
| 2.12 ~ 2.18 | 10.96 ~ 11.28 | 56.52 ~ 58.17 | 291.31 ~ 299.81 |
| 2.18 ~ 2.25 | 11.28 ~ 11.61 | 58.17 ~ 59.86 | 299.81 ~ 308.56 |
| 2.25 ~ 2.31 | 11.61 ~ 11.95 | 59.86 ~ 61.61 | 308.56 ~ 317.56 |
| 2.31 ~ 2.38 | 11.95 ~ 12.30 | 61.61 ~ 63.41 | 317.56 ~ 326.83 |
| 2.38 ~ 2.45 | 12.30 ~ 12.66 | 63.41 ~ 65.26 | 326.83 ~ 336.37 |
| 2.45 ~ 2.52 | 12.66 ~ 13.03 | 65.26 ~ 67.16 | 336.37 ~ 346.19 |
| 2.52 ~ 2.60 | 13.03 ~ 13.41 | 67.16 ~ 69.12 | 346.19 ~ 356.29 |
| 2.60 ~ 2.67 | 13.41 ~ 13.80 | 69.12 ~ 71.14 | 356.29 ~ 366.69 |
| 2.67 ~ 2.75 | 13.80 ~ 14.20 | 71.14 ~ 73.22 | 366.69 ~ 377.40 |
| 2.75 ~ 2.83 | 14.20 ~ 14.62 | 73.22 ~ 75.36 | 377.40 ~ 388.41 |
| 2.83 ~ 2.91 | 14.62 ~ 15.04 | 75.36 ~ 77.56 | 388.41 ~ 400.00 |
| 2.91 ~ 3.00 | 15.04 ~ 15.48 | 77.56 ~ 79.82 | |
| 3.00 ~ 3.09 | 15.48 ~ 15.93 | 79.82 ~ 82.15 | |

*1) 粒径範囲の上限は、その数値を含まず、「未満」を示す。

【0205】なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-1000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度0.40~1.00を61分割したクラスに分け、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度の算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出法で算出される平均円形度の値と、各粒子の円形度の相加平均によって算出される平均円形度の値との誤差は、非常に少なく、実質的には無視出来る程度のものであり、本発明においては、算出時間の短縮化や算出演算式の簡略化のようなデータの取り扱い上の理由で、この

ような算出法を用いても良い。

【0206】また、本発明の現像剤は、現像剤中に0.6~3 μm の粒径の導電性微粉末の粒子をトナー粒子100個あたり5~300個有することが好ましい。0.6~3 μm の粒径の導電性微粉末の粒子は、トナー粒子から遊離して挙動し易く、帯電部材に均一に付着しかつ安定して保持されるために、現像剤中に0.6~3 μm の粒径の導電性微粉末の粒子をトナー粒子100個あたり5~300個有することで、現像工程及び転写工程において像担持体上への導電性微粉末の供給がより促進され、より安定して像担持体の帯電性を均一化できる。ま

た、現像剤中に $0.6 \sim 3 \mu\text{m}$ の粒径の導電性微粉末の粒子をトナー粒子100個あたり $5 \sim 300$ 個有することで、現像兼クリーニング工程における転写残トナー粒子の回収性がより安定する。

【0207】さらに、 $0.6 \sim 3 \mu\text{m}$ の粒径の導電性微粉末の粒子が、1次粒子の個数平均径が $50 \sim 500 \text{ nm}$ であり、かつ1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末の粒子である場合には、接触帯電部材により安定して保持されるために、像担持体の帯電性をより均一化できる。また、接触帯電部材に付着または混入した転写残トナー粒子を、帯電部においてより効率良く帯電制御できることにより、現像兼クリーニング工程における転写残トナー粒子の回収性がさらに安定する。

【0208】現像剤中で $0.6 \sim 3 \mu\text{m}$ の粒径の導電性微粉末の粒子がトナー粒子100個あたり5個未満の場合には、導電性微粉末に起因する $1.00 \mu\text{m}$ 以上 $2.00 \mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子を $15 \sim 60$ 個数%含有させることが困難であり、上述した $1.00 \mu\text{m}$ 以上 $2.00 \mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子を $15 \sim 60$ 個数%含有することによる像担持体の帯電促進効果および現像兼クリーニングにおける転写残トナー粒子の回収性向上効果等の本発明の効果が著しく減少する場合もある。また、現像剤中で $0.6 \sim 3 \mu\text{m}$ の粒径の導電性微粉末の粒子がトナー粒子100個あたり300個よりも多いと、トナー粒子に対する導電性微粉末の粒子の比率が高すぎるために、トナー粒子の摩擦帯電を阻害し、現像剤としての現像性および転写性を低下させ、画像濃度の低下、カブリの増加、転写残トナー粒子の増加による一様帯電性の低下および現像兼クリーニングでの転写残の回収不良の発生を生じ易くなる。このような観点から、現像剤中に $0.6 \sim 3 \mu\text{m}$ の粒径の導電性微粉末の粒子をトナー粒子100個あたり $5 \sim 300$ 個、更には $10 \sim 100$ 個有することが好ましい。

【0209】本発明において現像剤中でのトナー粒子100個あたりの $0.6 \sim 3 \mu\text{m}$ の粒径の導電性微粉末の個数は、以下のように測定することにより得られる値である。すなわち、走査型電子顕微鏡により拡大撮影した現像剤の写真と、更に走査型電子顕微鏡に付属させたX線マイクロアナライザー(XMA)等の元素分析手段によって導電性微粉末の含有する元素でマッピングされた現像剤の写真を対照し、トナー粒子100個に対して、トナー粒子表面に付着或いは遊離して存在している導電性微粉末を特定する。走査型電子顕微鏡により拡大撮影した現像剤の写真(例えば、日立製作所製FE-SEM S-800で3000 \sim 5000倍の視野で撮影した写真)から、または走査型電子顕微鏡からインターフェースを介して導入した(3000 \sim 5000倍に拡大した)画像情報から、特定された導電性微粉末の画像を画像処理装置(例えばニコレ社製画像解析装置Luzex I II)に導入し、解析することによって求められる

円相当径 $0.6 \sim 3 \mu\text{m}$ の導電性微粉末の粒子数をトナー粒子100個あたりでカウントして得られる値である。

【0210】また、本発明の現像剤は、導電性微粉末の含有量が現像剤全体の $1 \sim 10$ 質量%であることが好ましい。導電性微粉末の含有量を上記範囲とすることにより、像担持体の帯電を促進するための適度な量の導電性微粉末を帯電部に供給でき、現像兼クリーニングにおいて転写残トナー粒子の回収性を高めるために必要な量の導電性微粉末を像担持体上に供給できる。現像剤の導電性微粉末の含有量が上記範囲よりも小さすぎる場合には、帯電部に供給される導電性微粉末量が不足し易く、安定した像担持体の帯電促進効果が得にくい。現像兼クリーニングを用いる画像形成においても、転写残トナー粒子とともに像担持体上に存在する導電性微粉末量が不足し易く、転写残トナー粒子の回収性の向上の効果が得にくい。また、現像剤の導電性微粉末の含有量が上記範囲よりも大きすぎる場合には、過剰の導電性微粉末が帯電部に供給され易く、帯電部に保持しきれない導電性微粉末が多量に像担持体上に排出されることによる露光不良を生じ易くなる。また、トナー粒子の摩擦帯電性を低下させる或いは乱し、画像濃度低下やカブリの増加の原因となることがある。このような観点から、現像剤の導電性微粉末の含有量は、現像剤全体の $1.2 \sim 5$ 質量%であることがより好ましい。

【0211】また、導電性微粉末の抵抗は、像担持体の帯電促進効果および転写残トナー粒子回収性の向上効果を現像剤に付与するために、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。導電性微粉末の抵抗が、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも大きいと、導電性微粉末を帯電部材と像担持体との当接部或いはその近傍の帯電領域に介在させ、接触帯電部材の導電性微粉末を介しての像担持体への緻密な接触性を維持させても、像担持体の良好な帯電性を得るための帯電促進効果が小さくなる。現像兼クリーニングにおいても、導電性微粉末が転写残トナー粒子と同極性の電荷を帯び易くなるために転写残トナー粒子と共に回収され易くなり、回収助剤として回収されにくい導電性微粉末が像担持体上に介在することによる転写残トナー粒子の回収性の向上が大幅に低下する場合がある。

【0212】導電性微粉末による像担持体の帯電促進効果を十分に引き出し、像担持体の良好な一様帯電性を安定して得るためには、導電性微粉末の抵抗が、接触帯電部材の表面部或いは像担持体との接触部の抵抗よりも小さいことが好ましく、この接触帯電部材の抵抗の $1/100$ 以下であることがさらに好ましい。

【0213】更に、導電性微粉末の抵抗が、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが、絶縁性の転写残トナー粒子の付着・混入による接触帯電部材への帯電阻害に打ち勝って像担持体の帯電をより良好に行なわせる上で、及び、現像兼クリーニングにおいて転写残トナー粒子の回収性の

向上効果をより安定して得る上で好ましい。この導電性微粉末の抵抗は、 $10^{-1} \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に $10^0 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。

【0214】本発明において、導電性微粉末の抵抗は、錠剤法により測定し正規化して求められる値である。即ち、底面積 2.26 cm^2 の円筒内に約 0.5 g の粉体試料を入れ、粉体試料の上下に配置された上下電極間に 15 kV の加重を行うと同時に 100 V の電圧を印加し抵抗値を計測、その後正規化して比抵抗を算出する。

【0215】また、導電性微粉末は、透明、白色或いは淡色の導電性微粉末であることが好ましい。さらに、導電性微粉末はこの静電潜像を形成する像露光光に対する透過率が 30% 以上であることが好ましい。この透過率は 35% 以上であることがさらに好ましい。

【0216】以下、本発明における導電性微粉末の光透過率の測定方法の一例を示す。片面に接着層を有する透明のフィルムの接着層上に導電性微粉末を一層分固定した状態で透過率を測定する。光はシートの鉛直方向から照射し、フィルム背面まで透過した光を集光してその光量を測定する。フィルムのみの場合と導電性微粉末を付着した場合の光量の差に基づいて、正味の光量としての光透過率を算出する。実際的にはX-Rite社製310T透過型濃度計を用いて測定することができる。

【0217】また、導電性微粉末は、非磁性であることが好ましい。非磁性の導電性材料を用いることで、透明、白色或いは淡色の導電性微粉末が得られ易い。反対に、磁性を有する導電性材料は、磁性を有することで、透明、白色或いは淡色とすることが困難となる。また、現像剤の磁気力による搬送及び保持を行う画像形成法においては、磁性を有する導電性微粉末は現像されにくくなり、像担持体上への導電性微粉末の供給が不足する或いは現像剤担持体表面に導電性微粉末が蓄積しトナー粒子の現像を妨げる等の弊害を起し易い。更に、磁性トナー粒子に磁性を有する導電性微粉末を添加する場合には、磁氣的凝集力によりトナー粒子から導電性微粉末が遊離しにくくなる傾向があり、導電性微粉末の像担持体上への供給性が低下し易い。

【0218】本発明における導電性微粉末としては、例えばカーボンブラック、グラファイトなどの炭素微粉末；銅、金、銀、アルミニウム、ニッケルなどの金属微粉末；酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化モリブデン、酸化鉄、酸化タングステンなどの金属酸化物；硫化モリブデン、硫化カドミウム、チタン酸カリなどの金属化合物、あるいはこれらの複合酸化物などのうち1次粒子の個数平均径が $50 \sim$

500 nm であり、1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末が使用でき、好ましくは、上記の好ましい特性（抵抗、透過率など）を有するものが用いられる。また、現像剤としての粒度及び粒度分布を調整するために粒度分布の調整された導電性微粉末を用いることも好ましい。

【0219】導電性微粉末としては、これらの中でも、酸化亜鉛、酸化スズ及び酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の酸化物を含有していることが、1次粒子の個数平均径が $50 \sim 500 \text{ nm}$ であり、1次粒子の凝集体を有する微粉末を比較的容易に得ることができ、導電性微粉末の抵抗を低く設定することが可能である点で好ましく、また、非磁性であり、白色或いは淡色であり、転写材上に転写された導電性微粉末がカブリとして目立たない点でも好ましい。

【0220】また、導電性微粉末の抵抗値を制御する等の目的で、アンチモン、アルミニウムなどの元素を含有させた金属酸化物の微粒子、導電性材料を表面に有する微粒子なども導電性微粉末として使用できる。例えば、アルミニウムを含有する酸化亜鉛微粒子、アンチモンを含有する酸化スズ微粒子などが使用できる。

【0221】凝集体を有する導電性微粉末としては、1次粒子の個数平均径が $50 \sim 500 \text{ nm}$ 程度の導電性粒子を物理的または化学的に凝集させて得ることも可能である。

【0222】例えば、1次粒子の個数平均径が $50 \sim 500 \text{ nm}$ 程度の酸化亜鉛を、賦活剤として作用するアルミニウム塩及び侵食剤として作用する炭酸アンモニウム等との共存下に水分散系で処理し、脱水、乾燥後焼成することで得られる導電性酸化亜鉛をその製造条件を適宜設定することで凝集体として生成させ、粒度を調整して用いることも好ましい形態の一つである。

【0223】本発明において導電性微粉末の1次粒子の個数平均径の測定は、以下のように行うことができる。すなわち、走査型電子顕微鏡により拡大撮影した現像剤の写真と、更に走査型電子顕微鏡に付属させたX線マイクロアナライザー(XMA)等の元素分析手段によって導電性微粉末の含有する元素でマッピングされた現像剤の写真を対照し、トナー粒子表面に付着或いは遊離して存在している導電性微粉末を $10 \sim 50$ 個特定し、特定された導電性微粉末の1次粒子の円相当径を測定し、導電性微粉末の1次粒子 100 個以上の円相当径から個数平均径を求めることができる。

【0224】また、導電性微粉末の体積平均粒径は $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。導電性微粉末の体積平均粒径が上記範囲より外れると、導電性微粉末中の $1.00 \mu\text{m}$ 以上 $2.00 \mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子の比率が低下し、現像剤の $0.60 \mu\text{m}$ 以上 $159.21 \mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、 $1.00 \mu\text{m}$ 以上 $2.00 \mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子を $15 \sim 60$ 個数%含有させることが困難となり、本発明

の効果を得ることができなくなる場合がある。1. 00 μm 以上2. 00 μm 未満の粒径範囲の粒子を15~60個数%含有させるために、導電性微粉末の現像剤に対する含有量を大きく設定すると、現像性の低下、導電性微粉末の飛散による機内汚染、露光光の遮光等を引き起こし、画像品位が低下する場合がある。また、この観点から、導電性微粉末の体積平均粒径は0. 8~3 μm であることがより好ましい。

【0225】上記導電性微粉末の体積平均粒径は回折法により測定されるものである。回折法による測定法を示す。純水10mlに微量の界面活性剤を添加し、これに導電性微粉末の試料10mgを加え、超音波分散機（超音波ホモジナイザー）にて10分間分散した後、リキッドモジュールを取付けたコールター社製、LS-230型レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて、0. 04~2000 μm を粒子径の測定範囲とし、測定時間90秒、測定回数1回で測定する。

【0226】本発明においては、導電性微粉末の粒子の粒径は、その凝集体としての粒径として定義される。

【0227】本発明において現像剤は、1次粒子の個数平均径4~50nmの無機微粉末を有することも必要である。

【0228】無機微粉末の1次粒子の個数平均径が50nmより大きい場合、或いは1次粒子の個数平均径が上記範囲の無機微粉末が添加されていない場合には、導電性微粉末を現像剤中でトナー粒子に対して均一に分散させることができず、像担持体上に均一に導電性微粉末を供給することが困難となる。本発明にて用いられる1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末は、トナー粒子から遊離し易い性質とともに現像剤中に均一に分散し難い傾向がある。このため、より現像剤への流動性付与能の高い1次粒子の個数平均径のより小さい無機微粉末を併用することで、1次粒子の凝集体を有する導電性微粉末を現像剤中に均一に分散させることが可能となることが判明した。導電性微粉末が現像剤中に均一に分散していない場合、像担持体上への導電性微粉末の長手方向での供給むらを生じ易く、接触帯電部材への供給むらを生じた場合には導電性微粉末の供給むらに対応した像担持体の帯電不良を生じ、現像兼クリーニング時には像担持体上の導電性微粉末の介在量の減少分に対応して、転写残トナー粒子の回収性が低下することによる回収不良を生じ、筋状の画像欠陥として現れる。また、転写残トナー粒子が帯電部材へ付着した際に帯電部材に固着し易くなり、像担持体の安定して良好な帯電特性を得ることが困難となる。更に、良好な現像剤の流動性が得られず、トナー粒子への帯電付与が不均一になり易く、カブリの増大、画像濃度の低下、トナー飛散等の問題を避けられない。

【0229】無機微粉末の1次粒子の個数平均径が4nmよりも小さい場合には、無機微粉末の凝集性が強ま

り、一次粒子ではなく解砕処理によっても解れ難い強固な凝集性を持つ粒度分布の広い凝集体として挙動し易く、無機微粉末の凝集体の現像による画像抜け、像担持体、現像担持体或いは接触帯電部材等を傷つけるなどによる画像欠陥を生じ易くなる。これらの観点から、無機微粉末の1次粒子の個数平均径は、4~50nmであることが必要であり、更には6~35nmであることが好ましい。

【0230】すなわち本発明において、無機微粉末は、トナー粒子の表面に付着させることで現像剤の流動性を改良し、トナー粒子を均一に帯電させるために添加されるのみでなく、凝集体を有する導電性微粉末を現像剤中でトナー粒子に対して均一に分散させ、像担持体上に均一に導電性微粉末を供給せしめる効果も併せ持つ。本発明において無機微粉末の1次粒子の個数平均径の測定は、以下のように行うことができる。すなわち、走査型電子顕微鏡により拡大撮影した現像剤の写真と、更に走査型電子顕微鏡に付属させたX線マイクロアナライザー（XMA）等の元素分析手段によって無機微粉末の含有する元素でマッピングされた現像剤の写真を対照し、トナー粒子表面に付着或いは遊離して存在している無機微粉末の1次粒子を100個以上測定し、個数平均径を求めることが出来る。

【0231】また本発明において無機微粉末は、1次粒子の個数平均径4~50nmのシリカ、チタニア及びアルミナから選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。例えば、シリカ微粉体としてはケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^- 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0232】また本発明において無機微粉末は、疎水化処理されたものであることが好ましい。無機微粉末を疎水化処理することによって、無機微粉末の高湿環境における帯電性の低下を防止し、無機微粉末が表面に付着したトナー粒子の摩擦帯電量の環境安定性を向上させることで、現像剤としての画像濃度、カブリ等の現像特性の環境安定性をより高めることができる。環境による無機微粉末の帯電性及び無機微粉末が表面に付着したトナー粒子の帯電量の変動を抑制することで、導電性微粉末のトナー粒子からの遊離し易さが変動することを防止でき、環境による導電性微粉末の像担持体上への供給量を安定化し、像担持体帯電性及び転写残トナー粒子回収性

の環境安定性を高めることができる。

【0233】疎水化処理の処理剤としては、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機珪素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤を単独で或いは併用して処理しても良い。その中でも、無機微粉末は少なくともシリコンオイルで処理されたものであることが特に好ましい。処理は公知の方法に従って行うことができる。

【0234】上記シリコンオイルは、25℃における粘度が10~200,000mm²/sのものが、さらには3,000~80,000mm²/sのものが好ましい。シリコンオイルの粘度が10mm²/s未満の場合には、無機微粉末の処理に安定性が無く、熱および機械的な応力により、処理したシリコンオイルが脱離、転移或いは劣化して画質が劣化する傾向がある。また、粘度が200,000mm²/sを超える場合には、無機微粉末の均一な処理が困難になる傾向がある。

【0235】使用されるシリコンオイルとしては、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が特に好ましい。

【0236】シリコンオイルの処理の方法としては、例えばシラン化合物で処理された無機微粉末とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合してもよいし、無機微粉末にシリコンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、シリカ微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法でもよい。無機微粉末の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧機を用いる方法がより好ましい。

【0237】シリコンオイルの処理量は無機微粉末100質量部に対し1~23質量部、好ましくは5~20質量部が良い。シリコンオイルの量が上記範囲よりも少なすぎると良好な疎水性が得られず、多すぎるとカブリ発生等の不具合が生ずることがある。

【0238】また本発明において無機微粉末は、少なくともシラン化合物で処理されると同時に、またはその後シリコンオイルで処理されたものであることが好ましい。無機微粉末の処理にシラン化合物を用いることが、シリコンオイルの無機微粉末への付着性を高めて、無機微粉末の疎水性及び帯電性を均一化する上で特に好ましい。

【0239】無機微粉末の処理条件としては、例えば第一段反応としてシリル化反応を行ないシラノール基を化学結合により消失させた後、第二段反応としてシリコンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成することが挙げられる。

【0240】また、本発明の現像剤は、無機微粉末の含

有量が現像剤全体の0.1~3.0質量%であることが好ましい。無機微粉末の含有量が0.1質量%未満の場合には、無機微粉末を添加することの効果が十分に得られない傾向があり、また3.0質量%を超える場合には、トナー粒子に対して過剰な無機微粉末が導電性微粉末を被覆してしまい、導電性微粉末の抵抗が高い場合と同様な挙動を示すようになり、像担持体上への導電性微粉末の供給性の低下、像担持体の帯電促進効果の低下、転写残トナー粒子の回収性の低下等の本発明の効果を損なうようになる傾向がある。無機微粉末の含有量は、現像剤全体の0.3~2.0質量%であることがより好ましく、さらに好ましくは0.5~1.5質量%である。

【0241】本発明で用いられる1次粒子の個数平均径が4~50nmの無機微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が40~300m²/gの範囲内のものが好ましく、60~250m²/gのものがより好ましい。比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1(湯浅アイオニクス社製)を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて算出することができる。

【0242】本発明においてトナー粒子は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有する粒子である。トナー粒子の抵抗は、10¹⁰Ω・cm以上であることが好ましく、10¹²Ω・cm以上であることがより好ましい。トナー粒子が実質的に絶縁性を示さなければ、現像性と転写性を両立することが困難である。また、抵抗が10¹⁰Ω・cm未満のトナー粒子では、現像電界による電荷の注入を生じ易く、現像剤の帯電を乱しカブリを生ずることがある。

【0243】本発明において、トナー粒子の抵抗は、錠剤法により測定し正規化して求められる値である。即ち、底面積2.26cm²の円筒内に約0.5gの粉体試料を入れ、粉体試料の上下に配置された上下電極間に15kgの加重を行うと同時に1000Vの電圧を印加し抵抗値を計測、その後正規化してトナー粒子の抵抗を算出する。

【0244】本発明に使用されるトナー粒子が含有する結着樹脂の種類としては、例えば、スチレン系樹脂、スチレン系共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。

【0245】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、ビニルトルエン等のスチレン誘導体；例えば、アクリル酸又はアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-

エチルヘキシル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類；例えば、メタクリル酸又はメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル等のメタクリル酸エステル類；例えば、マレイン酸又はマレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル等のような二重結合を有するジカルボン酸エステル類；例えば、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエン又は塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のようなビニルエステル類；例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のようなビニルエーテル類；等のビニル系単量体が単独でまたは2つ以上用いられる。

【0246】結着樹脂の製造においては架橋剤を用いても良く、ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独でまたは混合物として用いられる。

【0247】結着樹脂のガラス転移点温度(T_g)は、50〜70℃であることが好ましい。ガラス転移点温度が上記範囲よりも低すぎると場合には現像剤の保存性が低下し、高すぎる場合には定着性に劣ることがある。

【0248】本発明で用いられるトナー粒子にワックス成分を含有させるのは好ましい形態のひとつである。本発明に用いられるトナー粒子に含有されるワックスとしては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン、ポリオレフィン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトプッシュワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；または、それらのブロック共重合体；カルナバワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類などの、飽和直鎖脂肪酸類；アラジン酸、エリオステアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セチルアルコール、メリ

シルアルコール、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルアルコール類などの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミドなどの、不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物などが挙げられる。

【0249】本発明においては、該ワックスは、結着樹脂100質量部に対して好ましくは0.5〜20質量部、より好ましくは0.5〜15質量部の範囲で用いられる。

【0250】本発明に使用されるトナー粒子が含有する着色剤としては、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリールメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系染料等、従来公知の染料を単独でまたは混合して使用し得る。

【0251】本発明においては、現像剤が、磁場79.6kA/mにおける磁化の強さが10〜40Am²/kgである磁性現像剤であることが好ましい。現像剤の磁化の強さは20〜35Am²/kgであることがより好ましい。

【0252】本発明において磁場79.6kA/mにおける磁化の強さを規定する理由は以下の通りである。通常、磁性体の磁気特性を表わす量としては、磁気飽和における磁化の強さ（飽和磁化）が用いられるが、本発明においては画像形成装置内で実際に磁性現像剤に作用する磁場における磁性現像剤の磁化の強さが重要であるためである。画像形成装置に磁性現像剤が適用される場合、磁性現像剤に作用する磁場は、画像形成装置外への磁場の漏洩を大きくしないため或いは磁場発生源のコストを低く抑えるために、市販されている多くの画像形成

装置において数十から百数十kA/mであり、画像形成装置内で実際に磁性現像剤に作用する磁場の代表的な値として磁場79.6kA/m(1000エルステッド)を選択し、磁場79.6kA/mにおける磁化の強さを規定したものである。

【0253】現像剤の磁場79.6kA/mにおける磁化の強さが上記範囲よりも小さすぎる場合には、磁気力により現像剤搬送を行うことが困難となり、現像剤担持体上に均一に現像剤を担持させることができなくなることがある。また、磁気力により現像剤搬送を行う場合には、現像剤の穂立ちを均一に形成できないために、導電性微粉末の像担持体への供給性が低下し、転写残トナー粒子の回収性も低下することがある。磁場79.6kA/mにおける磁化の強さが上記範囲よりも大きすぎる場合には、トナー粒子の磁気凝集性が高まり、導電性微粉末の現像剤中での均一な分散及び像担持体への供給が困難となり、本発明の効果である像担持体の帯電促進効果又はトナー粒子回収性促進効果が損なわれることがある。

【0254】このような磁性現像剤を得る手段としては、トナー粒子に磁性体を含有させることが挙げられる。本発明において現像剤を磁性現像剤とするためトナー粒子に含有させる磁性体としては、マグネタイト、マグヘタイト、フェライト等の磁性酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケル等の金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の金属との合金及び混合物が挙げられる。

【0255】これらの磁性体の磁気特性としては、磁場796kA/m下で飽和磁化が $10 \sim 200 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化が $1 \sim 100 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、抗磁力が $1 \sim 30 \text{ kA/m}$ であるものが好ましく用いられる。これらの磁性体は結着樹脂100質量部に対し、通常には20～200質量部で用いられる。このような磁性体の中でもマグネタイトを主とするものが特に好ましい。

【0256】本発明において磁性現像剤の磁化の強さは、振動型磁力計VSM P-1-10(東英工業社製)を用いて、25℃の室温にて外部磁場79.6kA/mで測定することができる。また、磁性体の磁気特性は、25℃の室温にて外部磁場796kA/mで測定することができる。

【0257】また、本発明において現像剤は、目開き $149 \mu\text{m}$ のふるい(100メッシュ)を通過し、目開き $74 \mu\text{m}$ のふるい(200メッシュ)を不通過(以下、これを「100メッシュパス-200メッシュオン」という)の球形鉄粉に対する摩擦帯電量が絶対値で、 $20 \sim 100 \text{ mC/kg}$ であることが好ましい。現像剤の摩擦帯電量が絶対値で 20 mC/kg 未満の場合には、トナー粒子の転写性が低下することで転写残トナー粒子が

増大するため、像担持体の帯電性が低下し易くなり、転写残トナー粒子の回収の負荷が大きくなり回収不良を生じ易くなる。現像剤の摩擦帯電量が絶対値で 100 mC/kg よりも大きい場合には、現像剤の静電的凝集性が高まり、導電性微粉末の現像剤中での均一な分散及び像担持体への供給が困難となり、本発明の効果である像担持体の帯電促進効果又はトナー回収性促進効果が損なわれることがある。特に磁性現像剤の場合には、現像剤が磁気凝集性を併せ持つために静電的凝集性をより抑制することが必要であり、磁性現像剤の上記球形鉄粉に対する摩擦帯電量は絶対値で $25 \sim 50 \text{ mC/kg}$ であることが好ましい。

【0258】本発明における現像剤の摩擦帯電量の測定法を図面を用いて詳述する。図5は現像剤の摩擦帯電量を測定する装置の説明図である。23℃、相対湿度60%の環境下、先ず摩擦帯電量を測定しようとする現像剤と100メッシュパス-200メッシュオンの球形鉄粉キャリア(例えば、同和鉄粉社製球形鉄粉DSP138を使用することが可能である。)の重量比5:95(例えば、現像剤0.5gに鉄粉キャリア9.5g)の混合物を50～100mlの容量のポリエチレン製の瓶に入れ100回震盪する。次いで、底に目開き $25 \mu\text{m}$ (500メッシュ)のスクリーン53を備える金属製の測定容器52に前記混合物約0.5gを入れ、金属製のフタ54をする。この時の測定容器52全体の重量を秤り $W1(\text{g})$ とする。次に吸引機51(測定容器52と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口57から吸引し、風量調節弁56を調整することにより真空計55の圧力を 2450 Pa とする。この状態で充分(約1分間)吸引を行ない、現像剤を吸引除去する。この時の電位計59の電位を $V(\text{ボルト})$ とする。ここで58はコンデンサーであり容量を $C(\mu\text{F})$ とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤り $W2(\text{g})$ とする。この現像剤の摩擦帯電量は下式の如く計算される。

現像剤の摩擦帯電量 (mC/kg) = $C \times V / (W1 - W2)$

【0259】本発明において現像剤は、荷電制御剤を含有することが好ましい。荷電制御剤のうち、現像剤を正荷電性に制御するものとして、例えば下記の物質がある。

【0260】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変成物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)、高級脂肪酸の

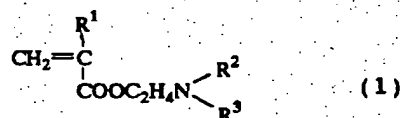
金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドなどのジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類；グアニジン化合物、イミダゾール化合物。これらを単独で或いは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、トリフェニルメタン化合物、カウンターイオンがハロゲンでない四級アンモニウム塩が好ましく用いられる。また一般式

(1) で表わされるモノマーの単重合体：前述したスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合これらの荷電制御剤は、

結着樹脂（の全部または一部）としての作用をも有する。

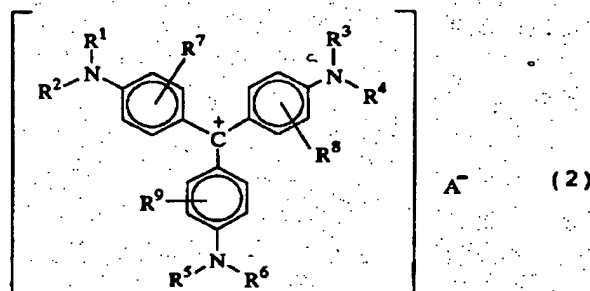
【0261】

【化1】



【0262】特に下記一般式(2)で表わされる化合物が本発明の構成においては好ましい。

【化2】

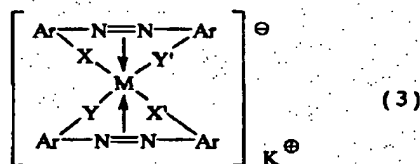


〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、各々互いに同一でも異なっても良く、水素原子又は置換もしくは未置換のアルキル基または、置換もしくは未置換のアリール基からなるグループより選ばれる基を表わす。 R^7 、 R^8 及び R^9 は、各々互いに同一でも異なっても良く、水素原子又はハロゲン原子、アルキル基及びアルコキシ基からなるグループより選ばれる基を表わす。 A^- は、硫酸イオン、硝酸イオン、ほう酸イオン、りん酸イオン、水酸イオン、有機硫酸イオン、有機スルホン酸イオン、有機りん酸イオン、カルボン酸イオン、有機ほう酸イオン、テトラフルオロボレートなどの陰イオンを示す。〕

【0263】現像剤を負荷電性に制御するものとして、例えば下記物質がある。有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。

【0264】また次に示した一般式(3)で表わされるアゾ系金属化合物が好ましい。

【化3】



〔式中、 M は配位中心金属を表わし、 Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe 等が挙げられる。 Ar はアリール基であり、フェニル基、ナフチル基などが挙げられ、置換基を有していてもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基および炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基などがある。 X 、 X' 、 Y 、 Y' は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 又は $-\text{NR}-$ (R は炭素数1～4のアルキル基) である。 K^\oplus は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウムあるいはなしを示す。〕

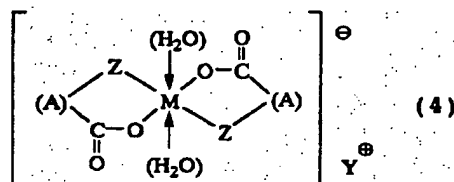
【0265】特に中心金属としてはFe及びCrが好ましく、置換基としてはハロゲン、アルキル基及びアニリド基が好ましく、カウンターイオンとしては水素、アンモニウム及び脂肪族アンモニウムが好ましい。

【0266】あるいは、次の一般式(4)に示した塩基性有機酸金属化合物も負帯電性を与えるものであり、本発明に使用できる。特に中心金属としてはFe、Al、

Zn、Zr及びCrが好ましく、置換基としてはハロゲン、アルキル基及びアニリド基が好ましく、カウンターイオンとしては水素、アルカリ金属、アンモニウム及び脂肪族アンモニウムが好ましい。またカウンターイオンの異なるものの混合物も好ましく用いられる。

【0267】

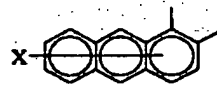
【化4】



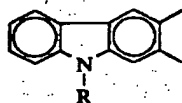
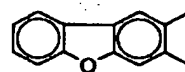
【式中、Mは配位中心金属を表わし、Cr、Co、Ni、Mn、Fe、Zn、Al、Si、Bなどが挙げられる。Aは



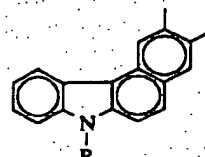
(アルキル基などの置換基を有していてもよい)、



(Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基を示す) および



又は



(Rは、水素原子、C₁~C₁₈のアルキル又はアルケニル基を示す)を表わす。

Y[⊕]は、水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウムあるいはなし等が挙げられる。

Zは ---O--- 又は $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---O---}$ である。]

【0268】荷電制御剤を現像剤に含有させる方法としては、トナー粒子内部に添加する方法と外添する方法とがある。これらの荷電制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法等によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1~10質量部、より好ましくは0.1~5質量部の範囲で用いられる。

【0269】本発明に係るトナー粒子を製造するにあたっては、上述したような構成材料をボールミルその他の混合機により十分混合した後、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機を用いて良く混練し、冷

却固化後、粉碎、分級、必要に応じてトナー形状調整等の処理を行なってトナー粒子を得る方法を用いることが好ましく、他には、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い溶融混合物を空气中に霧化し球状トナー粒子を得る方法；結着樹脂溶液中に構成材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナー粒子を得る方法；特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合方法を用いて直接トナー粒子を生成する方法；水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナー粒子を生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法；樹脂微粒子及び着色剤等を溶液中において会合させ

てトナー粒子を生成させる会合重合法；単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナー粒子を生成する分散重合法；あるいはコア材、シェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいて、コア材あるいはシェル材、あるいはこれらの両方に所定の材料を含有させる方法等の方法が応用できる。

【0270】トナー粒子の形状調整のための処理としては、粉碎法により得られたトナー粒子を水中或いは有機溶液中に分散させ加熱或いは膨潤させる方法、熱気流中を通過させる熱処理法、機械的エネルギーを付与して処理する機械的衝撃法などが挙げられる。機械的衝撃力を加える手段としては、例えばホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム等の装置のように、高速回転する羽根によりトナー粒子をケーシングの内側に遠心力により押しつけ、圧縮力、摩擦力等の力によりトナー粒子に機械的衝撃力を加える方法が挙げられる。

【0271】機械的衝撃を加える処理をする場合には、処理時の雰囲気温度をトナー粒子のガラス転移点 T_g 付近の温度（すなわち、ガラス転移点 T_g の $\pm 30^\circ\text{C}$ ）とすることが、トナー粒子の凝集防止、生産性の観点から好ましい。さらに好ましくは、処理温度がトナー粒子のガラス転移点 $T_g \pm 20^\circ\text{C}$ の範囲の温度で処理を行うことが、形状の歪な円形度の低いトナー粒子を大幅に減らし、導電性微粉末を有効に働かせるのに特に有効である。

【0272】熱機械的衝撃力を繰り返し与えることによりトナー粒子の球形化処理を行う方法の一例を図7及び図8を参照しながら具体的に説明する。

【0273】図7はトナー粒子の製造例5及び6で用いたトナー粒子球形化処理装置の構造を示す模式的概略構成図であり、図8は、図7の処理部Iの構造を示す模式的部分的断面図である。

【0274】このトナー粒子球形化処理装置は、高速回転する羽根によりトナー粒子をケーシングの内側に遠心力により押しつけ、少なくとも圧縮力及び摩擦力による熱機械的衝撃力を繰り返し与えることによりトナー粒子を球形化処理するものである。図8に示すように、処理部Iには鉛直方向に4枚の回転ロータ72a、72b、72cおよび72dが設置されている。これら回転ロータ72a～72dは、最外縁部の周速が例えば100m/秒となるように、電動モータ84により回転駆動軸73を回転させることによって回転される。この時の回転ロータ72a～72dの回転数は、例えば 130 s^{-1} である。さらに、吸引ブロア85（図7参照）を稼働させて、各回転ロータ72a～72dと一体に設けられたブレード79a～79dの回転によって発生する気流量と同等、またはそれよりも多い風量を吸引する。フィーダ86からトナー粒子が空気とともにホッパー82に吸引導入され、導入されたトナー粒子は、粉体供給管81及び粉体供給口80を通過して第1の円筒状処理室89a

の中央部に導入される。このトナー粒子は、第1の円筒状処理室89aでブレード79aと側壁77により球形化処理を受け、次いで、球形化処理を受けたトナー粒子はガイド板78aの中央部に設けられた第1の粉体排出口90aを通過して、第2の円筒状処理室89bの中央部に導入され、さらにブレード79bと側壁77により球形化処理を受ける。

【0275】第2の円筒状処理室89bで球形化処理されたトナー粒子は、ガイド板78bの中央部に設けられた第2の粉体排出口90bを通過して第3の円筒状処理室89cの中央部に導入され、さらにブレード79cと側壁77により球形化処理を受け、さらに、ガイド板78cの中央部に設けられた第3の粉体排出口90cを通過して第4の円筒状処理室89dの中央部にトナー粒子は導入され、ブレード79dと側壁77により球形化処理を受ける。トナー粒子を搬送している空気は、第1～第4の円筒状処理室89a～89dを経由し、搬出管93、パイプ97、サイクロン91、バグフィルター92、及び吸引ブロア85を通過して装置システムの系外に排出される。

【0276】各円筒状処理室89a～89d内に導入されたトナー粒子は、各ブレード79a～79dによって瞬間的に機械的打撃作用を受け、さらに、側壁77に衝突して機械的衝撃力を受ける。回転ロータ72a～72dにそれぞれ設置されている所定の大きさのブレード79a～79dの回転により、回転ロータ面の上空間に、中央部から外周へ、外周から中央部へ循環する対流が発生する。トナー粒子は円筒状処理室89a～89d内に滞留し、球形化処理を受ける。この機械的衝撃力により発生する熱により、トナー粒子表面がトナー粒子を構成する結着樹脂のガラス転移温度付近にまで温度上昇する場合には、熱機械的衝撃力によるトナー粒子の球形化がなされる。各円筒状処理室89a～89dを経由することにより、連続的に効率良くトナー粒子は球形化される。

【0277】トナー粒子の球形化の度合いは、トナー粒子の球形化処理部での滞留時間及び温度等によって調整することが可能であり、具体的には、回転ロータの回転速度、回転数、ブレードの高さ、幅及び枚数、ブレード外周と側壁とのクリアランス、吸引ブロアの吸引風量、また、球形化処理部に導入される際のトナー粒子温度及びトナー粒子を搬送する空気温度等によって調整される。

【0278】また、バッチ式の装置として、奈良機械（株）製として商品化されているハイブリタイゼーションシステムを用いるのも好ましい例の一つである。

【0279】粉碎法により得られるトナー粒子の形状の制御は、結着樹脂等のトナー粒子構成材料の選択及び粉碎時の条件を適宜設定することで可能であるが、気流式粉碎機でトナー粒子の円形度を高めようとするとき生産性

が低下し易く、機械式粉碎機を用いてトナー粒子の円形度を高める条件を設定することが好ましい。

【0280】本発明においては、トナー粒子の粒度分布の変動係数を低く抑えるためには、分級工程において多分割分級機を用いることが生産性の点で好ましい。また、粉碎法によりトナー粒子を製造する場合に、1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲のトナー粒子を少なくするためには、粉碎工程において機械式粉碎機を用いることが好ましい。

【0281】上記のようにして得られたトナー粒子に外部添加剤(無機微粉末、導電性微粉末等)を加え混合機により混合し、さらに必要に応じ篩を通過させることで、本発明に係る現像剤を製造することができる。

【0282】粉碎法によってトナー粒子を製造する場合に用いられる製造装置としては、例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)；スーパーミキサー(カワタ社製)；リボコーン(大川原製作所社製)；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス(ホソカワミクロン社製)；スパイラルピンミキサー(太平洋機工社製)；レーディゲミキサー(マツボー社製)が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー(栗本鉄工所社製)；ブス・コ・ニーダー(Buss社製)；TEM型押し出し機(東芝機械社製)；TEX二軸混練機(日本製鋼所社製)；PCM混練機(池貝鉄工所社製)；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー(井上製作所社製)；ニーデックス(三井鉱山社製)；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー(森山製作所社製)；バンバリーミキサー(神戸製鋼所社製)が挙げられ、粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ(ホソカワミクロン社製)；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機(日本ニューマチック工業社製)；クロスジェットミル(栗本鉄工所社製)；ウルマックス(日曹エンジニアリング社製)；SKジェット・オー・ミル(セイシン企業社製)；クリプトロン(川崎重工業社製)；ターボミル(ターボ工業社製)が挙げられ、この中でもクリプトロン、ターボミル等の機械式粉碎機を用いることがより好ましい。分級機としては、クラッシャー、マイクロクラッシャー、スベディッククラッシャー(セイシン企業社製)；ターボクラッシャー(日新エンジニアリング社製)；マイクロンセパレータ、ターボブレックス(ATP)、TSPセパレータ(ホソカワミクロン社製)；エルボージェット(日鉄鉱業社製)、ディスパーションセパレータ(日本ニューマチック工業社製)；YMマイクロカット(安川商事社製)が挙げられ、この中でもエルボージェット等の多分割分級機を用いることがより好ましい。粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック(晃栄産業社製)；レゾナシーブ、ジャイロシフター(徳寿工作所社)；バイブラソニックシステム(ダルトン社製)；ソニクリーン(新東工業社製)；ターボスクリーナー(ターボ工業社製)；ミクロシフター(楨野産業社製)；

円形振動篩い等が挙げられる。

【0283】本発明で用いられる各種特性付与を目的とした現像剤への添加剤としては、例えば、以下のようなものが用いられる。

【0284】(1) 研磨剤：金属酸化物(チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど)、窒化物(窒化ケイ素など)、炭化物(炭化ケイ素など)、金属塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど)など。

【0285】(2) 滑剤：フッ素系樹脂粉末(ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど)、シリコン系樹脂粉末、脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど)など。

【0286】これら添加剤は、トナー粒子100質量部に対し、通常には0.05～10質量部が用いられ、好ましくは0.1～5質量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。

【0287】＜画像形成方法、画像形成装置及びプロセスカートリッジ＞次に、本発明の現像剤を好適に用いることができる本発明の画像形成方法及び画像形成装置について説明する。また、本発明のプロセスカートリッジについても説明する。

【0288】本発明の第1の形態の画像形成方法は、(I)像担持体を帯電する帯電工程、(II)帯電工程において帯電された像担持体の帯電面に、静電潜像として画像情報を書き込む潜像形成工程、(III)潜像形成工程において形成された静電潜像を、上記本発明の現像剤を用いてトナー画像として可視化する現像工程、(IV)現像工程において形成されたトナー画像を転写材に転写する転写工程を有し、前記帯電工程は、像担持体と像担持体に接触する帯電部材との当接部に、少なくとも導電性微粉末を含む上記現像剤の成分が介在した状態で、帯電部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であり、これら各工程を繰り返して画像形成を行う画像形成方法である。この第1の形態の画像形成方法は、いわゆる接触帯電方法を用いた帯電工程において、帯電領域(直接注入帯電機構では像担持体と接触帯電部材との当接部、放電帯電機構では像担持体と接触帯電部材との微小間隙を形成する当接部近傍の放電部)に、本発明の現像剤が有する導電性微粉末が少なくとも介在した状態で、像担持体の帯電を行う画像形成方法に関する。

【0289】上記画像形成方法においては、上記当接部に介在する現像剤成分全体に対する導電性微粉末の含有比率が、前記現像剤に含有される導電性微粉末の含有比率よりも高いことが好ましい。

【0290】また、上記画像形成方法においては、現像工程が、前記静電潜像を可視化するとともに、トナー画像が転写材に転写された後に像担持体表面に残留している現像剤を回収する工程であることが好ましい。

【0291】また、本発明の現像剤を好適に適用することのできる第1の形態の画像形成装置は、(A) 静電潜像を担持するための像担持体、(B) 像担持体を帯電するための帯電手段、(C) 帯電手段によって帯電された像担持体を露光することにより、像担持体上に静電潜像を形成する潜像形成手段、(D) 潜像形成手段によって形成された静電潜像を、本発明の現像剤を用いて現像することでトナー画像を形成する現像手段、(E) 現像手段によって形成されたトナー画像を転写材に転写する転写手段とを少なくとも有し、上記帯電手段が、像担持体と像担持体に接触する帯電部材との当接部に、現像手段によって像担持体に付着し、転写手段による転写が行われた後も像担持体に残留している、少なくとも導電性微粉末を含有する上記現像剤の成分が介在した状態で、帯電部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する手段であり、像担持体上に繰り返してトナー像を形成する画像形成装置である。

【0292】上記画像形成装置においては、上記当接部に介在する現像剤成分全体に対する導電性微粉末の含有比率が、前記現像剤に含有される導電性微粉末の含有比率よりも高いことが好ましい。

【0293】また、上記画像形成装置においては、現像手段が、トナー画像を形成するとともに、トナー画像が転写材に転写された後に像担持体に残留した現像剤を回収する手段であることが好ましい。

【0294】また、本発明の第1の態様のプロセスカートリッジは、像担持体上に形成された静電潜像を現像剤によって可視化し、この可視化されたトナー画像を転写材に転写することにより画像を形成するための画像形成装置本体に脱着可能に装着されるものであって、(I) 静電潜像を担持するための像担持体、(II) 像担持体を帯電するための帯電手段、(III) 像担持体に形成された静電潜像を、本発明の現像剤を用いて現像することによりトナー画像を形成する現像手段とを少なくとも有し、前記帯電手段は、像担持体と像担持体に接触する帯電部材との当接部に、現像手段によって像担持体に付着し、転写手段による転写が行われた後も像担持体に残留している、少なくとも導電性微粉末を含有する現像剤の成分が介在した状態で、帯電部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する手段であるプロセスカートリッジである。

【0295】前記現像手段は、像担持体に対向して配置される現像剤担持体と、現像剤担持体上に薄層の現像剤層を形成する現像剤層規制部材とを少なくとも有し、現像剤担持体上の現像剤層から像担持体へ現像剤を転移させることにより像担持体に形成された静電潜像を現像してトナー画像を形成する手段であることが好ましい。

【0296】上記プロセスカートリッジにおいては、上記当接部に介在する現像剤成分成分全体に対する導電性微粉末の含有比率が、前記現像剤に含有される導電性微

粉末の含有比率よりも高いことが好ましい。

【0297】また、上記プロセスカートリッジにおいては、現像手段が、トナー画像を形成するとともに、トナー画像が転写材に転写された後に像担持体に残留した現像剤を回収する手段であることが好ましい。

【0298】また、本発明の第2の形態の画像形成方法は、(i) 像担持体を帯電する帯電工程、(ii) 帯電工程において帯電された像担持体の帯電面に、静電潜像として画像情報を書き込む潜像形成工程、(iii) 潜像形成工程において形成された静電潜像を、上記本発明の現像剤によりトナー画像として可視化する現像工程、(iv) 現像工程において形成されたトナー画像を転写材に転写する転写工程を有し、前記現像工程は、静電潜像を可視化するとともに、トナー画像が転写材に転写した後に像担持体上に残留した現像剤を回収する工程であり、これら各工程を繰り返して画像形成を行う画像形成方法である。すなわち、この第2の形態の画像形成方法は、現像工程がトナー画像を転写材に転写した後に像担持体上に残留した現像剤を回収するクリーニング工程を兼ねる、いわゆる現像兼クリーニング法を用いた画像形成方法に関する。

【0299】上記画像形成方法においては、帯電工程は、像担持体に接触する帯電部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であることが好ましい。

【0300】また、本発明の現像剤を好適に適用することのできる第2の形態の画像形成装置は、(a) 静電潜像を担持するための像担持体、(b) 像担持体を帯電するための帯電手段、(c) 帯電手段によって帯電された像担持体を露光することにより、像担持体上に静電潜像を形成する潜像形成手段、(d) 潜像形成手段によって形成された静電潜像を、本発明の現像剤を用いて現像することでトナー画像を形成する現像手段、(e) 現像手段によって形成されたトナー画像を転写材に転写する転写手段とを少なくとも有し、前記現像手段は、トナー画像を形成するとともに、トナー画像が転写材に転写された後に像担持体に残留した現像剤を回収する手段であり、像担持体上に繰り返してトナー像を形成する画像形成装置である。

【0301】上記画像形成装置においては、帯電手段は、像担持体に接触する帯電部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する接触帯電手段であることが好ましい。

【0302】また、本発明の第2の形態のプロセスカートリッジは、像担持体上に形成された静電潜像を現像剤によって現像し、この現像されたトナー画像を転写材に転写することにより画像を形成するための画像形成装置本体に脱着可能に装着されるものであって、(i) 静電潜像を担持するための像担持体、(ii) 像担持体に形成された静電潜像を、本発明の現像剤を用いて現像することによりトナー画像を形成する現像手段とを少なくとも

有し、前記現像手段は、像担持体に形成された静電潜像を現像してトナー画像を形成するとともに、トナー画像が転写材に転写された後に像担持体に残留した現像剤を回収する手段であるプロセスカートリッジである。

【0303】前記現像手段は、像担持体に対向して配置される現像剤担持体と、現像剤担持体上に薄層の現像剤層を形成する現像剤層規制部材とを少なくとも有し、かつ、現像剤担持体上の現像剤層から像担持体へ現像剤を転移させることによりトナー画像を形成するものであることが好ましい。

【0304】上記プロセスカートリッジは、像担持体を帯電するための帯電手段を有しているプロセスカートリッジであり、この帯電手段が像担持体に接触する帯電部材により、像担持体を帯電する接触帯電手段であることが好ましい。

【0305】以下、本発明の画像形成方法、画像形成装置及びプロセスカートリッジについて詳細に説明する。

【0306】まず、本発明の画像形成方法における帯電工程は、帯電手段としてのコロナ帯電器等の非接触型の帯電装置、或いは被帯電体である像担持体に、ローラー型（帯電ローラー）、フェーブラシ型、磁気ブラシ型、ブレード型等の導電性の帯電部材（接触帯電部材・接触帯電器）を接触させ、この接触型の帯電部材（以下「接触帯電部材」と表記する）に帯電バイアスを印加して、被帯電体面を所定の極性及び電位に帯電させる接触帯電装置によって行われる。本発明においては、コロナ帯電器等の非接触型の帯電装置と比較して低オゾン、低電力等の利点がある接触帯電装置を用いることが好ましい。

【0307】像担持体上の転写残トナー粒子は、形成する画像のパターンに対応するものと、画像の形成されていない部分のいわゆるカブリトナーに起因するものが考えられる。形成する画像のパターンに対応する転写残トナー粒子は、現像兼クリーニングでの回収が難しく、回収が不十分であると、画像パターンの回収不良がそのまま次に形成される画像に現れるパターンゴーストを生ずる。

【0308】このような画像のパターンに対応する転写残トナー粒子については、転写残トナー粒子のパターンを均すことによって現像兼クリーニングでの回収性を大幅に向上させることができる。

【0309】例えば、現像工程が接触現像プロセスであれば、現像剤を担持する現像剤担持体の表面における移動速度と、現像剤担持体に接触している像担持体の表面における移動速度との間に相対的速度差を持たせることで、転写残トナー粒子のパターンを均すと同時に転写残トナー粒子を効率良く回収することができる。しかしながら、接触現像プロセスでの上記の方法では、画像形成中の電源の瞬断或いは紙詰まり時のように多量の転写残トナー粒子が像担持体上に残る場合には、転写残トナー粒子が像担持体上に残ったパターンで画像露光等の潜像

形成を阻害するためのパターンゴーストを生ずる問題を解決することが困難である。

【0310】これに対し接触帯電装置を用いた場合は、接触帯電部材によって転写残トナー粒子のパターンを均すことで、現像工程が非接触現像プロセスであっても転写残トナー粒子を効率良く回収することができ、回収不良によるパターンゴーストの発生を防止することができる。また、多量の転写残トナー粒子が像担持体上に残る場合にも、接触帯電部材が一旦転写残トナー粒子を堰き止め、転写残トナー粒子のパターンを均して徐々に転写残トナー粒子を像担持体上に吐き出すことで潜像形成阻害によるパターンゴーストを防止することができる。多量の転写残トナー粒子が接触帯電部材に堰き止められる場合の接触帯電部材の汚染による像担持体の帯電性の低下に関しては、本発明の現像剤を用いることで、像担持体の帯電性の低下を実用上問題ない範囲にまで低減することができる。この点から本発明においては、接触帯電装置を用いることが好ましい。

【0311】本発明においては、帯電部材の表面における移動速度と像担持体の表面における移動速度との間に、相対的速度差を設けることが好ましい。帯電部材の表面における移動速度と像担持体の表面における移動速度との間に相対的速度差を設ける場合、接触帯電部材と像担持体との間に大幅なトルクの増大、接触帯電部材及び像担持体表面の顕著な削れ等を生じるが、接触帯電部材と像担持体との接触部に現像剤成分を介在させることにより潤滑効果（摩擦低減効果）が得られ、大幅なトルクの増大や顕著な削れを伴うことなく速度差を設けることが可能となる。

【0312】また、本発明においては、像担持体と像担持体に接触する帯電部材との当接部に、少なくとも導電性微粉末を含有する現像剤の成分が介在することが好ましい。上記当接部に少なくとも導電性微粉末を含有する現像剤成分が介在することで、像担持体と接触帯電部材との間の導通路が確保され、接触帯電部材への転写残トナー粒子の付着或いは混入による像担持体の帯電性の低下を抑制することができる。

【0313】また、本発明においては、像担持体と像担持体に接触する帯電部材との当接部に介在する現像剤成分全体に対する導電性微粉末の含有比率が、上記本発明の現像剤に含有される導電性微粉末（本発明の画像形成に供される前の現像剤中の導電性微粉末）の含有比率よりも高いことが好ましい。上記当接部に介在する現像剤成分全体に対する導電性微粉末の含有比率が、現像剤に含有される導電性微粉末の含有比率よりも高いことで、接触帯電部材への転写残トナー粒子の付着或いは混入による像担持体帯電性の低下をより安定して抑制することができる。

【0314】本発明において帯電方法は、直接注入帯電機構が支配的である帯電方法が好ましい。直接注入帯電

機構が支配的であることで、像担持体と像担持体に接触する帯電部材との当接部に、少なくとも導電性微粉末を含有する現像剤の成分が介在することにより、接触帯電部材への転写残トナー粒子の付着或いは混入による像担持体の帯電性の低下を抑制する効果に加えて、像担持体と帯電部材との接触性を高め導電性微粉末を介してのより緻密な接触状態とすることにより、像担持体の帯電性を積極的に高める効果が得られる。また、直接注入帯電機構が支配的であることで、上記当接部に介在する現像剤成分全体に対する導電性微粉末の含有比率が、現像剤に含有される導電性微粉末の含有比率よりも高いことで、像担持体の帯電性を積極的に高める効果がより高まり易い。

【0315】像担持体と像担持体に接触する帯電部材との当接部に介在する現像剤成分全体に対する導電性微粉末の含有比率は、蛍光X線スペクトル分析装置を用いて導電性微粉末の含有する元素を定量分析することも可能であるが、以下のようにして導電性微粉末の含有比率を比較することも可能である。すなわち、走査型電子顕微鏡により拡大撮影した上記当接部に介在する現像剤成分の写真と、更に走査型電子顕微鏡に付属させたX線マイクロアナライザー（XMA）等の元素分析手段によって導電性微粉末の含有する元素でマッピングされた上記現像剤成分の写真を対照し、トナー粒子表面に付着或いは遊離して存在している導電性微粉末を特定する。走査型電子顕微鏡により拡大撮影した上記現像剤成分の写真または走査型電子顕微鏡からインターフェースを介して導入した画像情報を画像処理装置に導入し、解析することによって、特定された導電性微粉末の粒子像の面積と、他の現像剤成分（トナー粒子）の像の面積との面積比率を求める。同様に実際の画像形成に供される前の現像剤での特定された導電性微粉末の粒子像の面積と、他の現像剤成分（トナー粒子）の像の面積との面積比率を求め、先に求めた上記当接部に介在する現像剤成分での面積比率と比較することで、導電性微粉末の含有比率を比較することができる。

【0316】接触帯電部材に対する印加帯電バイアスは、直流電圧のみでも像担持体の良好な帯電性を得ることが可能であるが、直流電圧に交番電圧（交流電圧）を重畳してもよい。このような交番電圧の波形としては、正弦波、矩形波、三角波等適宜使用可能である。また、交番電圧は、直流電源を周期的にオン／オフすることによって形成されたパルス波の電圧であっても良い。このように、交番電圧としては、周期的にその電圧値が変化するような波形を有するバイアスが使用できる。

【0317】接触帯電部材に対する印加帯電バイアスの最大電圧は、接触帯電部材と被帯電体（像担持体）との間の放電開始電圧よりも低いことが好ましい。印加帯電バイアスが放電開始電圧よりも高いと、放電により生成するオゾン或いは NO_x 等の放電生成物が像担持体に付

着或いは侵食し、像担持体の性能が低下、劣化する。従って、放電開始電圧よりも低い印加帯電バイアスによって、帯電性能が得られる直接注入帯電機構が支配的である帯電方法であることが好ましい。

【0318】現像兼クリーニング方法では、像担持体上に残余する絶縁性の転写残トナー粒子が接触帯電部材と接触し、付着或いは混入することで像担持体の帯電性が低下するが、放電帯電機構が支配的である帯電方法の場合には、この帯電性低下が接触帯電部材表面に付着したトナー層が放電を阻害する抵抗となるあたりから急激に起こる。これに対し、直接注入帯電機構が支配的である帯電方法の場合には、付着或いは混入した転写残トナー粒子が接触帯電部材表面と被帯電体との接触確率を低下させることにより被帯電体（像担持体）の一樣帯電性が低下し、静電潜像のコントラスト及び均一性の低下となり、画像濃度を低下させる或いはカブリを増大させる。

【0319】放電帯電機構と直接注入帯電機構との帯電性低下のメカニズムの相違に起因して、像担持体と像担持体に接触する帯電部材との接触部に少なくとも導電性微粉末を介在させることによる像担持体の帯電性低下の防止効果及び帯電促進効果は、直接注入帯電機構においてより顕著であり、直接注入帯電機構に本発明の現像剤を適用することが好ましい。

【0320】すなわち、放電帯電機構においては、像担持体と像担持体に接触する帯電部材との接触部に少なくとも導電性微粉末を介在させることによって、接触帯電部材に付着或いは混入したトナーが放電を阻害する抵抗とならないようにするためには、像担持体と像担持体に接触する帯電部材との当接部に介在する現像剤成分全体に対する導電性微粉末の含有比率をより大きくしなければならぬ。従って、多量の転写残トナー粒子が接触帯電部材に付着或いは混入する場合には、接触帯電部材に付着或いは混入したトナーが放電を阻害する抵抗とならないように付着或いは混入するトナー量を制限するため、接触帯電部材から像担持体上に多くの転写残トナー粒子を吐き出さねばならず、潜像形成を阻害し易くなる。これに対し、直接注入帯電機構において像担持体と像担持体に接触する帯電部材との接触部に少なくとも導電性微粉末を介在させることによって、容易に導電性微粉末を介して接触帯電部材と被帯電体との接触点を確保でき、接触帯電部材に付着或いは混入した転写残トナー粒子が接触帯電部材と被帯電体との接触確率を低下させることを防止し、像担持体の帯電性の低下を抑制することができる。

【0321】特に、接触帯電部材の表面における移動速度と像担持体の表面における移動速度との間に相対的速度差を設ける場合、接触帯電部材と像担持体との摺擦によって、像担持体と接触帯電部材との当接部に介在する現像剤成分全体の量が制限されることで像担持体の帯電阻害がより確実に抑制され、かつその当接部において導

電性微粉末が像担持体に接触する機会を格段に増加することで、接触帯電部材と像担持体とのより高い接触性を得ることができ、導電性微粉末を介しての直接注入帯電をより促進することができる。これに対して放電帯電は、上記当接部ではなく、像担持体と接触帯電部材とが非接触で微小間隙を有する領域で放電が行われるため、当接部に介在する現像剤成分全体の量が制限されることによる帯電阻害の抑制が期待できない。この観点からも本発明においては、直接注入帯電機構が支配的である帯電方法であることが好ましく、放電帯電機構に頼らない直接注入帯電機構が支配的である帯電方法を実現するために、接触帯電部材に対する印加帯電バイアスの最大電圧は、接触帯電部材と被帯電体（像担持体）との間の放電開始電圧よりも低いことが好ましい。

【0322】接触帯電部材の表面における移動速度と像担持体の表面における移動速度との間に相対的速度差を設ける構成としては、接触帯電部材を回転駆動することによって速度差を設けることが好ましい。

【0323】また、本発明においては、帯電部材と像担持体とはそれらの対向する表面において互いに逆方向に移動することが好ましい。

【0324】接触帯電部材に持ち運ばれる像担持体上の転写残トナー粒子を接触帯電部材に一時的に回収し均す効果を高めるために、接触帯電部材と像担持体とはそれらの対向する表面において互いに逆方向に移動させることが好ましい。例えば、接触帯電部材を回転駆動し、さらに、その回転方向は、対向する接触帯電部材表面と像担持体表面の移動方向が逆方向になるように構成することが望ましい。すなわち、表面が逆方向に移動することで、像担持体上の転写残トナー粒子を一旦像担持体から引き離して像担持体の帯電を行うことにより、優位に直接注入帯電を行なうこと、及び潜像形成の阻害をより確実に抑制することが可能である。更には、転写残トナー粒子のパターンを均す効果を高めることで、現像兼クリーニングでの転写残トナー粒子の回収性を高め、回収不良によるパターンゴーストの発生をより確実に防止することが可能となる。

【0325】帯電部材表面を、それに対向する像担持体表面の移動方向と同じ方向に移動させて相対的速度差をもたせることも可能である。しかし、直接注入帯電の帯電性は像担持体の移動速度と帯電部材の移動速度の比に依存するため、逆方向と同じ相対移動速度比を得るには順方向では帯電部材の移動速度が逆方向の時に比べて大きくなるので、帯電部材を逆方向に移動させる方が移動速度の点で有利である。また、転写残トナー粒子のパターンを均す効果においても、帯電部材表面を、それに対向する像担持体表面の移動方向と逆方向に移動させる方が有利である。

【0326】本発明においては、像担持体表面の移動速度とそれに対向する帯電部材表面の移動速度との比（相

対移動速度比）は、10～500%であることが好ましく、20～400%であることがより好ましい。相対移動速度比が、10%未満の場合には、接触帯電部材と像担持体との接触確率を増加させることが十分にはできず、直接注入帯電による像担持体の帯電性を維持することが難しい。更に、上述の像担持体と接触帯電部材との当接部に介在する現像剤成分全体の量を接触帯電部材と像担持体との摺擦によって制限することにより像担持体の帯電阻害を抑制する効果、及び転写残トナー粒子のパターンを均し現像兼クリーニングでの現像剤の回収性を高める効果が十分には得られない。相対移動速度比が、500%よりも大きい場合には、帯電部材表面の移動速度を著しく高めることとなるために、像担持体と接触帯電部材との当接部に持ち運ばれた現像剤成分が飛散することによる装置内の汚染を生じ易く、像担持体及び接触帯電部材が摩耗し易くなるあるいは傷の発生を生じ易くなり短寿命化する。

【0327】また、帯電部材の移動速度が0である場合（帯電部材が静止している状態）は、帯電部材の像担持体との接触点が定点となるため、帯電部材の像担持体への接触部の摩耗または劣化を生じ易く、像担持体の帯電阻害を抑制する効果及び転写残トナー粒子のパターンを均し現像同時クリーニングでの現像剤の回収性を高める効果が低下しやすく好ましくない。

【0328】ここで記述した相対的速度差を示す相対移動速度比は次式で表すことができる。 相対移動速度比(%) = $| (V_c - V_p) / V_p | \times 100$

（式中、 V_c は帯電部材表面の移動速度、 V_p は像担持体表面の移動速度であり、 V_c は、当接部において帯電部材表面が像担持体表面と同じ方向に移動するとき、 V_p と同符号の値とする。）

【0329】本発明においては、像担持体上の転写残トナー粒子を一時的に帯電部材に回収するとともに、導電性微粉末を帯電部材に担持し、像担持体と帯電部材との接触部である当接部を設けて直接注入帯電を優位に実行するために、接触帯電部材が弾性を有することが好ましい。また、接触帯電部材によって転写残トナー粒子のパターンを均すことで現像兼クリーニングでの転写残トナー粒子の回収性を高める上でも、接触帯電部材が弾性を有することが好ましい。

【0330】また、本発明においては、帯電部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電するために、帯電部材は導電性であることが好ましい。従って、帯電部材は弾性導電ローラー、磁性粒子を磁気拘束させた磁気ブラシ部を有し該磁気ブラシ部を被帯電体に接触させた磁気ブラシ接触帯電部材、または導電性繊維からなるブラシであることが好ましい。

【0331】ローラー部材としての導電性弾性ローラーの硬度は、硬度が低すぎると形状が安定しないために被帯電体との接触性が悪くなり、更に、帯電当接部に介在

する現像剤成分が導電性弾性ローラー表面を削り或いは傷つけてしまうため、像担持体の安定した帯電性を得にくい。また、硬度が高すぎると被帯電体との間に帯電当接部を十分には確保できないだけでなく、被帯電体(像担持体)表面へのミクロな接触性が悪くなるので、均一な直接注入帯電性を得にくい。更には、転写残トナー粒子のパターンを均す効果が低下して転写残トナー粒子の回収性を高めることが困難になる。そこで、帯電当接部及び均し効果が十分得られるように像担持体へのローラー帯電部材の接触圧を高めると、帯電部材或いは像担持体の削れ、傷等が発生し易くなる。これらの観点より、ローラー部材としての導電性弾性ローラーのアスカ-C硬度は25~50の範囲であることが好ましく、25~40の範囲であることがさらに好ましい。接触帯電部材の特定の硬度は、材料の選択及び公知の方法による硬度の調整により得ることができる。

【0332】本発明においては、接触帯電部材としてのローラー部材表面は導電性微粒子の保持性を高めるために微少なセルまたは凹凸を有していることが好ましい。接触帯電部材表面が微少なセルまたは凹凸を有していることで、像担持体への接触帯電部材の接触圧をより低くして、像担持体を良好に注入帯電するのに十分な帯電当接部を設けることができ、帯電部材及び像担持体の削れ、傷等の発生を抑制することができる。また、転写残トナー粒子のパターンを均す効果が高まるため、転写残トナー粒子の回収性をより向上させることができる。微少なセルまたは凹凸を有する接触帯電部材表面は、公知の方法によって形成することができるが、ローラー部材の少なくとも表面に発泡体を用いることも接触帯電部材の好ましい形態の一つである。

【0333】また、導電性弾性ローラーは弾性を持たせて像担持体との十分な接触状態を得ると同時に、移動する像担持体を充電するために十分低い抵抗を有する電極として機能することが重要である。一方では、像担持体にピンホールなどの欠陥部位が存在した場合にも帯電バイアスのリークを防止する必要がある。被帯電体として電子写真用感光体等の像担持体を用いた場合、像担持体の十分な帯電性と耐リークを得るには、導電性弾性ローラーの抵抗は、 $10^3 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、 $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ であることがより好ましい。ローラーの抵抗は、直径30mmの円筒状アルミドラムにローラーを圧着し、導電性弾性ローラーをアルミドラムに39.2N/mの線圧で(接触長1m当り39.2Nとなるように加圧を行って)圧接した状態で、弾性ローラーの芯金とアルミドラムとの間に100Vの電圧を印加し、計測することができる。

【0334】例えば、導電性弾性ローラーは芯金上に可撓性部材としてのゴムあるいは発泡体の中抵抗層を形成することにより作製される。中抵抗層は樹脂(例えばウレタン)、導電性粒子(例えばカーボンブラック)、硫

化剤、発泡剤等により処方され、芯金の上にローラ状に形成する。その後必要に応じて切削、表面を研磨して形状を整え導電性弾性ローラーを作製することができる。

【0335】導電性弾性ローラーの材質としては、弾性発泡体に限定するものではなく、弾性体の材料として、エチレン-プロピレン-ジエンポリエチレン(EPDM)、ウレタン、ブタジエンアクリロニトリルゴム(NBR)、シリコーンゴムや、イソプレンゴム等に抵抗調整のためにカーボンブラックや金属酸化物等の導電性物質を分散したゴム材や、またこれらを発泡させたものが挙げられる。また、導電性物質を分散せずに、或いは導電性物質と併用してイオン導電性の材料を用いて抵抗調整をすることも可能である。

【0336】導電性弾性ローラーは被帯電体である像担持体に対して、弾性に抗して所定の押圧力で圧接させて配設され、導電性弾性ローラーと像担持体の当接部である帯電当接部が形成される。この帯電当接部の幅は特に制限されるものではないが、導電性弾性ローラーの像担持体への安定して密な密着性を得るため1mm以上、より好ましくは2mm以上が良い。この帯電当接部の幅は、導電性弾性ローラーの弾性、導電性弾性ローラーの像担持体への押圧力、導電性弾性ローラー及び像担持体の径または接触部での曲率等によって適宜設定することができる。

【0337】また、本発明の帯電工程に用いられる帯電部材は、導電性繊維からなるブラシ(ブラシ部材)に電圧を印加することにより像担持体を帯電するものであっても良い。このような接触帯電部材としての帯電ブラシは、一般に用いられている繊維に導電材を分散させて抵抗調整されたものを用いることができる。繊維としては、一般に知られている繊維が使用可能であり、例えば、ナイロン、アクリル、レーヨン、ポリカーボネート、ポリエステル等の繊維が挙げられる。導電材としては、一般に知られている導電材が使用可能であり、例えば、ニッケル、鉄、アルミニウム、金、銀等の導電性金属或いは酸化鉄、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化チタン等の導電性の金属酸化物、更にはカーボンブラック等の導電粉が挙げられる。これら導電材は必要に応じて疎水化、抵抗調整の目的で表面処理が施されていてもよい。上記導電材の使用に際しては、繊維への分散性や生産性を考慮して適宜選択して用いる。

【0338】接触帯電部材として用いる帯電ブラシには、固定型と回動可能なロール状のものがある。ロール状の帯電ブラシとしては、例えば導電性繊維をパイル地にしたテープを金属製の芯金にスパイラル状に巻き付けてロールブラシとしたものがある。導電性繊維としては、繊維の太さが1~20デニール(繊維径10~500 μm 程度)、ブラシの繊維の長さは1~15mm、ブラシ密度は1平方メートル当たり $1.5 \times 10^7 \sim 4.5 \times 10^8$ 本程度(1平方インチ当たり1万~30万

本)のものが好ましく用いられる。

【0339】帯電ブラシは、極力ブラシ密度の高い物を使用することが好ましく、1本の繊維を数本~数百本の微細な繊維から作ることも好ましい。例えば、300デニール/50フィラメントのように300デニールの微細な繊維を50本束ねて1本の繊維として植毛することも可能である。しかしながら、本発明においては、直接注入帯電の帯電ポイント数を決定しているのは、主には帯電部材と像担持体との帯電当接部及びその近傍の導電性微粉末の介在密度であるため、帯電部材の選択の範囲は広められている。

【0340】帯電ブラシの抵抗値は、弾性導電性ローラーの場合と同様に、像担持体の十分な帯電性と耐リークを得るために $10^3 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗であることが好ましく、 $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ であることがより好ましい。帯電ブラシの抵抗は、上述の導電性弾性ローラーの場合と同様にして測定することができる。

【0341】帯電ブラシの材料としては、ユニチカ(株)製の導電性レーヨン繊維REC-B、REC-C、REC-M1、REC-M10、さらに東レ(株)製のSA-7、日本蚕毛(株)製のサンダーロン、カネボウ製のベルトロン、クラレ(株)製のクラカーボ、レーヨンにカーボンを分散したもの、三菱レーヨン(株)製のローバル等があるが、環境安定性の点でREC-B、REC-C、REC-M1、REC-M10が特に好ましい。

【0342】また、接触帯電部材が可撓性を有していることが帯電当接部において導電性微粉末が像担持体に接触する機会を増加させ、高い接触性を得ることができ、直接注入帯電性を向上させる点で好ましい。つまり、接触帯電部材が導電性微粉末を介して密に像担持体に接触して、帯電当接部に存在する導電性微粉末が像担持体表面を隙間なく摺擦することで、接触帯電部材による像担持体の帯電は放電現象を生じない、導電性微粉末を介しての安定かつ安全な直接注入帯電が支配的となる。従って、直接注入帯電を本発明の画像形成方法に適用することにより、従来の放電帯電によるローラー帯電等では得られなかった高い帯電効率を得られ、接触帯電部材に印加した電圧とほぼ同等の電位を像担持体に与えることができる。更に、接触帯電部材が可撓性を有していることで、多量の転写残トナー粒子が接触帯電部材に供給された場合に、一時的に転写残トナー粒子を堰止める効果及び転写残トナー粒子のパターンを均す効果が高まることで、潜像形成阻害及び転写残トナー粒子の回収不良による画像不良の発生をより確実に防止することができる。

【0343】帯電当接部における導電性微粉末の介在量は、少なすぎると、導電性微粉末による潤滑効果が十分に得られず、像担持体と接触帯電部材との摩擦が大きくなるため、接触帯電部材を像担持体に速度差を持って回

転駆動させることが困難になる傾向がある。つまり、駆動トルクが過大となり、無理に回転させると接触帯電部材や像担持体の表面が削れてしまうことがある。更に導電性微粉末による接触機会増加の効果が得られないこともあり、像担持体の十分な帯電性が得られない。一方、上記当接部における導電性微粉末の介在量が多過ぎると、導電性微粉末の接触帯電部材からの脱落が著しく増加し、画像露光の遮光等の潜像形成阻害を起こし作像上に悪影響が出ることがある。

【0344】実験によると帯電当接部における導電性微粉末の介在量は、 10^3 個/ mm^2 以上であることが好ましく、 10^4 個/ mm^2 以上であることがより好ましい。この導電性微粉末の介在量が、 10^3 個/ mm^2 以上であることで、駆動トルクが過大となることなく、導電性微粉末による潤滑効果が十分に得られる。介在量が 10^3 個/ mm^2 より低いと十分な潤滑効果と接触機会増加の効果が得られず像担持体の帯電性の低下が生じることがある。また、直接注入帯電方式を現像兼クリーニング画像形成における像担持体の一様帯電として適用する場合には、転写残トナー粒子の帯電部材への付着或いは混入による像担持体の帯電性の低下が生ずることがある。転写残トナー粒子の帯電部材への付着及び混入を抑制し、または転写残トナー粒子の帯電部材への付着或いは混入による像担持体の帯電阻害に打ち勝って、良好な直接注入帯電を行うには、像担持体と接触帯電部材との当接部における導電性微粉末の介在量が 10^4 個/ mm^2 以上であることが好ましい。介在量が 10^4 個/ mm^2 より大幅に低いと、転写残トナー粒子が多い場合には像担持体の帯電性が低下しやすい。

【0345】帯電工程における像担持体上での導電性微粉末の存在量の適正範囲は、導電性微粉末をどれぐらいの密度で像担持体上に塗布することで、像担持体の均一帯電性の効果が得られるかで決定される。

【0346】帯電時は少なくともこの記録解像度よりは均一な接触帯電が必要なことは言うまでもない。しかしながら、図4の人間の目の視覚特性を示すグラフのように、空間周波数が 10 mm^{-1} 以上では、画像上の識別階調数が限りなく1に近づいていく、すなわち濃度ムラを識別できなくなる。この特性を積極的に利用すると、像担持体上に導電性微粉末を付着させた場合、少なくとも像担持体上で 10 mm^{-1} 以上の密度で導電性微粉末を存在させ、直接注入帯電を行えば良いことになる。たとえ導電性微粉末の存在しないところに像担持体上でミクロな帯電不良が発生したとしても、その帯電不良によって発生する画像上の濃度ムラは、人間の視覚特性を越えた空間周波数領域に発生するため、画像上では問題はないことになる。

【0347】導電性微粉末の像担持体上への塗布密度が変化したときに、画像上に濃度ムラとして像担持体の帯電不良が認知されるかどうかについては、導電性微粉末

がわずかにでも塗布されれば(例えば $10\text{個}/\text{mm}^2$)、帯電ムラ発生抑制に効果が認められるが、画像上の濃度ムラが人間にとって許容可能かどうかと言う点においてはまだ不十分である。ところがその塗布量を $10^2\text{個}/\text{mm}^2$ 以上にすると、画像の客観評価において急激に好ましい結果が得られるようになる。更に、塗布量を $10^3\text{個}/\text{mm}^2$ 以上に増加させていくことにより、像担持体の帯電不良に起因する画像上の問題点は皆無となる。

【0348】直接注入帯電方式による帯電では、放電帯電方式とは根本的に異なり、帯電部材が被帯電体に確実に接触する事で帯電が行われているが、たとえ導電性微粉末を像担持体上に過剰に塗布したとしても、像担持体上で導電性微粉末が接触できない部分は必ず存在する。ところが本発明による人間の視覚特性を積極的に利用した導電性微粉末の塗布を行うことで、実用上この問題点が解決される。

【0349】また、導電性微粉末の像担持体上での存在量の上限值は、導電性微粉末が像担持体上に1層均一に塗布されるまでであり、それ以上塗布されても効果が向上するわけではなく、逆に帯電工程後の像担持体上に過剰の導電性微粉末が吐き出されることで露光光源からの露光光を遮ったり、散乱させたりという弊害が生じる。

【0350】更に、現像兼クリーニング工程において、像担持体上での導電性微粉末の存在量による転写残トナー粒子の回収性の向上効果についても実験を行ったところ、帯電後現像前の像担持体上での導電性微粉末の存在量が $10^2\text{個}/\text{mm}^2$ を超えると、像担持体上に導電性微粉末が存在しない場合と比較して明らかに転写残トナー粒子の回収性が向上し、導電性微粉末が像担持体上に1層均一に塗布される程度まで画像欠陥のない現像兼クリーニングによる画像が得られた。

【0351】すなわち、帯電当接部における導電性微粉末の介在量を $10^3\text{個}/\text{mm}^2$ 以上に設定し、且つ像担持体上の導電性微粉末の存在量を $10^2\text{個}/\text{mm}^2$ 以上に設定することで、像担持体の帯電性を良好にし、転写残トナー粒子の回収性を良好にすることができる。また、像担持体と接触帯電部材との当接部における導電性微粉末の介在量は $10^4\text{個}/\text{mm}^2$ 以上に設定することがより好ましい。

【0352】像担持体と接触帯電部材との当接部における導電性微粉末の介在量と潜像形成工程での像担持体上の導電性微粉末の存在量との関係は、①導電性微粉末の像担持体と接触帯電部材との当接部への供給量、②導電性微粉末の像担持体及び接触帯電部材への付着性(導電性微粉末の粒径、形状、表面特性等に関係)、③接触帯電部材の導電性微粉末に対する保持性、④像担持体上の導電性微粉末に対する保持性等の要因があるため、一概には決定されない。実験的には、像担持体と接触帯電部材との当接部における導電性微粉末の介在量が $10^3\sim$

$10^6\text{個}/\text{mm}^2$ の範囲において、像担持体上に脱落した粒子の存在量(潜像形成工程での像担持体上の導電性微粉末の存在量)を測ると $10^2\sim 10^5\text{個}/\text{mm}^2$ であった。

【0353】導電性微粉末の像担持体上での存在量の上限值は、上述のように様々な要因によって変わってくるために、一概にはいえないが、像担持体上での導電性微粉末の存在量が $10^5\text{個}/\text{mm}^2$ 程度で、帯電部材または像担持体上からの導電性微粉末の飛散が始まり、装置内汚染を生じ易くなる場合もある。これに対し、本発明では、現像剤の有する導電性微粉末が1次粒子の個数平均径が $50\sim 500\text{nm}$ であり、1次粒子の凝集体を有し、かつ上述した本発明の現像剤の粒度分布規定を満足させる粒度分布を有することで、導電性微粉末の像担持体及び接触帯電部材への付着性が高く、像担持体上での導電性微粉末の存在量が $10^6\text{個}/\text{mm}^2$ 程度までは、導電性微粉末の飛散を生じず、像担持体上での導電性微粉末の存在量の許容範囲がより広く、装置内汚染や露光阻害による画像欠陥のないより安定した直接注入帯電及び現像兼クリーニングを可能としている。

【0354】帯電当接部での導電性微粉末の介在量及び潜像形成工程での(帯電後現像前の)像担持体上の導電性微粉末の存在量の測定方法について述べる。帯電当接部での導電性微粉末の介在量は接触帯電部材と像担持体の接触面部における値を直接測ることが望ましいが、帯電当接部を形成する接触帯電部材の表面移動速度と帯電部材に対向する像担持体の表面の移動速度との間に相対的速度差を設けている場合、接触帯電部材に接触する前に像担持体上に存在した粒子の多くは逆方向に移動しながら接触する帯電部材に剥ぎ取られることから、本発明では接触面部に到達する直前の接触帯電部材表面の粒子量をもって介在量とする。具体的には、帯電バイアスを印加しない状態で像担持体及び接触帯電部材の移動を停止し、像担持体及び接触帯電部材の表面をビデオマイクロスコープ(OLYMPUS製OVM1000N)及びデジタルスチルレコーダ(DELTIS製SR-3100)で撮影する。接触帯電部材については、接触帯電部材を像担持体に当接するのと同じ条件でスライドガラスに当接し、スライドガラスの背面からビデオマイクロスコープにて接触面を1000倍の対物レンズで10箇所以上撮影する。得られたデジタル画像から個々の粒子を領域分離するため、ある閾値を持って2値化処理し、粒子の存在する領域の数を所望の画像処理ソフトを用いて計測する。また、像担持体上の存在量についても像担持体上を同様のビデオマイクロスコープにて撮影し、同様の処理を行い計測する。

【0355】像担持体上の導電性微粉末の存在量は、上記と同様の手段で転写後帯電前及び帯電後現像前の像担持体上を撮影して画像処理ソフトを用いて計測する。

【0356】本発明において、像担持体の最表面層の体

積抵抗が、 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であることにより、像担持体により良好な帯電を与えることができ好ましい。電荷の直接注入による帯電方式においては、被帯電体側の抵抗を下げることでより効率良く電荷の授受が行えるようになる。このためには、最表面層の体積抵抗値としては $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。一方、像担持体として静電潜像を一定時間保持するためには、最表面層の体積抵抗値としては $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。高温環境下においても微小な潜像まで乱されことなく静電潜像を保持するためには、最表面層の体積抵抗値が、 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。

【0357】更に、像担持体が電子写真感光体であり、該電子写真感光体の最表面層の体積抵抗が $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であることにより、プロセススピードの速い装置においても、像担持体に十分な帯電を与えることができより好ましい。

【0358】また、像担持体はアモルファスセレン、CdS、 ZnO_2 、アモルファスシリコン又は有機系感光物質の様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトであることが好ましく、アモルファスシリコン感光層、又は有機感光層を有する感光体が特に好ましく用いられる。

【0359】有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する単一層型でもよく、又は電荷輸送層と電荷発生層とを有する機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0360】像担持体の表面抵抗を調整することで、更に安定して像担持体に均一な帯電を行なうことができる。

【0361】像担持体の表面抵抗を調整することによって電荷注入をより効率化或いは促進する目的で、電子写真感光体の表面に電荷注入層を設けることも好ましい。電荷注入層は、樹脂中に導電性微粒子を分散させた形態が好ましい。電荷注入層を設ける形態としては、例えば、(i)セレン、アモルファスシリコンの如き無機感光体または単一層型有機感光体の上に、電荷注入層を設ける、(ii)機能分離型有機感光体の電荷輸送層として、電荷輸送剤と樹脂を有する表面層を持つものに電荷注入層としての機能を兼ねさせる(例えば、電荷輸送層として樹脂中に電荷輸送剤と導電性粒子を分散させる、あるいは電荷輸送剤自体もしくはその存在状態によって、電荷輸送層に電荷注入層としての機能を持たせる)、(iii)機能分離型有機感光体上にさらに最表面層として電荷注入層を設ける等があるが、最表面層の体積抵抗が好ましい範囲にあることが重要である。

【0362】電荷注入層としては、例えば、金属蒸着膜

等の無機材料の層、あるいは導電性微粒子を結着樹脂中に分散させた導電粉分散樹脂層等によって構成され、蒸着膜は蒸着、導電粉分散樹脂層はディッピング塗工法、スプレー塗工法、ロールコート塗工法及びビーム塗工法等の適当な塗工法にて塗工することによって形成される。また、絶縁性のバインダーに光透過性の高いイオン導電性を持つ樹脂を混合もしくは共重合させて構成するもの、または中抵抗で光導電性のある樹脂単体で構成するものでもよい。

【0363】この中でも、像担持体の最表面層が、少なくとも金属酸化物からなる導電性微粒子(以下、「酸化物導電微粒子」と表記する)が分散された樹脂層であることが好ましい。すなわち、像担持体の最表面層をこのような構成にすることにより、電子写真感光体の表面の抵抗を下げることによってより効率良く電荷の授受を行うことができ、かつ表面の抵抗を下げたことで像担持体が静電潜像を保持している間に潜像電荷が拡散することによる潜像のボケ及び流れを抑制できるため好ましい。

【0364】上記酸化物導電微粒子が分散された樹脂層の場合、分散された粒子による入射光の散乱を防ぐために、入射光の波長よりも酸化物導電微粒子の粒径の方が小さいことが好ましい。従って、分散される酸化物導電微粒子の粒径としては $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。酸化物導電微粒子の含有量は、最外層の総重量に対して2～90質量%であることが好ましく、5～70質量%であることがより好ましい。酸化物導電微粒子の含有量が上記範囲よりも少なすぎる場合には、所望の体積抵抗値を得にくくなる。また、含有量が上記範囲よりも多すぎる場合には、膜強度が低下しやすく、電荷注入層が削り取られて感光体の寿命が短くなる傾向があり、また抵抗が低くなりすぎてしまうことによって潜像電位が流れることによる画像不良を生じやすくなる。

【0365】また、電荷注入層の層厚は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、潜像の輪郭のシャープさを得る上では $5 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、電荷注入層の耐久性の点からは $1 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

【0366】電荷注入層のバインダーは下層のバインダーと同じとすることも可能であるが、この場合には電荷注入層の塗工時に下層(例えば電荷輸送層)の塗工面を乱してしまう可能性があるため、形成方法を特に選択する必要がある。

【0367】なお、本発明における像担持体の最表面層の体積抵抗の測定方法は、表面に金を蒸着させたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に像担持体の最表面層と同様の組成の層を作成し、これを体積抵抗測定装置(ヒューレットパッカード社製4140B p A M A T E R)にて、温度23℃、湿度65%の環境で100Vの電圧を印加して測定するというものである。

【0368】また、本発明においては、像担持体表面に離型性を付与することが好ましく、像担持体表面の水に対する接触角は85度以上であることが好ましい。より好ましくは像担持体表面の水に対する接触角は90度以上である。

【0369】像担持体表面が大きい接触角を有することは、像担持体表面がトナー粒子に対して高い離型性を有することを示す。この効果により、現像兼クリーニング工程において転写残トナー粒子の回収効率が大きく向上する。また、転写残トナー粒子を著しく減少させることができたため、転写残トナー粒子による像担持体の帯電性低下をさらに抑制することができる。

【0370】像担持体表面に離型性を付与する手段としては、例えば、

- ① 膜を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いること、
- ② 撥水、親油性を付与するような添加剤を加えること、
- ③ 高い離型性を有する材料を粉体状にして分散すること、

等が挙げられる。①としては、樹脂の構造中にフッ素含有基またはシリコン含有基を導入することが挙げられる。②としては、界面活性剤を添加剤として添加すればよい。③としては、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン及びフッ化カーボンの如きフッ素原子を含む化合物、シリコン系樹脂又はポリオレフィン系樹脂等を用いることが挙げられる。

【0371】これらの手段によって像担持体表面の水に対する接触角を85度以上とすることが可能である。

【0372】これらの中でも像担持体の最表面層が、少なくともフッ素系樹脂、シリコン系樹脂及びポリオレフィン系樹脂から選ばれる少なくとも1種以上の材料からなる滑剤微粒子が分散された層であることが好ましい。特にポリ四フッ化エチレンやポリフッ化ビニリデンの如き含フッ素樹脂を用いることが好適である。③の離型性粉体として含フッ素樹脂を用いた場合には、最表面層への分散が好適である。

【0373】これらの粉体を表面に含有させるためには、バインダー樹脂中に該粉体を分散させた層を感光体最表面に設けるか、あるいは、元々樹脂を主体として構成されている有機感光体であれば、新たに表面層を設けなくても、最表面層に該粉体を分散させれば良い。

【0374】上記離型性粉体の像担持体表面層への添加量は、表面層総質量に対して、1～60質量%とすることが好ましく、さらには2～50質量%とすることがより好ましい。添加量が上記範囲よりも少なすぎると、転写残トナー粒子が十分に減少せず、現像兼クリーニング工程での転写残トナー粒子の回収効率を高める効果が充分でなく、添加量が上記範囲よりも大きすぎると、膜の強度が低下したり、感光体への入射光量が著しく低下し

て像担持体の帯電性を損ねたりするため好ましくない。該粉体の粒径については、画質の面から1 μ m以下であることが好ましく、0.5 μ m以下であることがより好ましい。該粉体の粒径が上記範囲よりも大きすぎると、入射光の散乱によりラインの切れが悪くなり実用に耐えないことがある。

【0375】本発明において、接触角の測定は、純水を用い、装置は協和界面科学(株)製接触角計CA-D S型を用いて行うことができる。

【0376】本発明に用いられる像担持体としての感光体の好ましい状態のひとつを以下に説明する。

【0377】導電性基体としては、アルミニウム又はステンレスの如き金属；アルミニウム合金又は酸化インジウム-酸化錫合金による被膜層を有するプラスチック；導電性粒子を含浸させた紙又はプラスチック；導電性ポリマーを有するプラスチック；の円筒状シリンダー及びフィルムが用いられる。

【0378】これら導電性基体上には、感光層の接着性向上、塗工性改良、基体の保護、基体上の欠陥の被覆、基体からの電荷注入性改良または感光層の電氣的破壊に対する保護を目的として下引き層を設けても良い。

【0379】下引き層は、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、カゼイン、ポリアミド、共重合ナイロン、ニカワ、ゼラチン、ポリウレタン又は酸化アルミニウム等の材料によって形成される。下引き層の膜厚は通常0.1～10 μ m、好ましくは0.1～3 μ mが良い。

【0380】電荷発生層は、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノ系顔料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩類、チオピリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素又はセレンや非晶質シリコンの如き無機物質等の電荷発生物質を適当な結着剤に分散し塗工することにより、あるいは蒸着により形成する。なかでもフタロシアニン系顔料が感光体感度を本発明に適合する感度に調整するうえで好ましい。結着剤(バインダー)としては、広範囲な結着性樹脂から選択でき、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂等が挙げられる。電荷発生層中に含有される結着剤の量は80質量%以下であることが好ましく、0～40質量%であることがより好ましい。電荷発生層の膜厚は5 μ m以下であることが好ましく、特には0.05～2 μ mであることがより好ましい。

【0381】電荷輸送層は、電界の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有

している。電荷輸送層は電荷輸送物質を必要に応じて結着樹脂と共に溶剤中に溶解し、塗工することによって形成され、その膜厚は一般的には $5\sim 40\mu\text{m}$ である。電荷輸送物質としては、主鎖または側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン及びフェナントレンの如き多環芳香族化合物；インドール、カルバゾール、オキサジアゾール及びピラゾリンの如き含窒素環式化合物；ヒドラゾン化合物；スチリル化合物；セレン；セレンーテルル；非晶質シリコン；硫化カドニウム等が挙げられる。

【0382】これら電荷輸送物質を分散させる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂及びポリアミド樹脂の如き樹脂；ポリーN-ビニルカルバゾール及びポリビニルアントラセンの如き有機光導電性ポリマー等が挙げられる。

【0383】表面層として、電荷注入をより効率化或いは促進するために樹脂中に導電性微粒子を分散させた層を設けてもよい。表面層の樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、あるいはこれらの樹脂の硬化剤が単独あるいは2種以上組み合わせられて用いられる。導電性微粒子の例としては、金属又は金属酸化物が挙げられる。好ましくは、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化スズ被膜酸化チタン、スズ被膜酸化インジウム、アンチモン被膜酸化スズ又は酸化ジルコニウム等の超微粒子がある。これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。

【0384】図6は、表面層として電荷注入層を設けた感光体の層構成模型図である。即ち該感光体は、導電性基体（アルミニウムドラム基体）11上に導電層12、正電荷注入防止層13、電荷発生層14、電荷輸送層15の順に重ねて塗工された一般的な有機感光体ドラムに電荷注入層16を塗布することにより、電荷注入による帯電性能を向上させたものである。電荷注入層16には酸化物導電微粒子16aが分散されている。

【0385】像担持体の最表層に形成される電荷注入層16として重要な点は、表層の体積抵抗値が $1\times 10^9\sim 1\times 10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲にあることである。本構成のように電荷注入層16を設けない場合でも、例えば像担持体の最表層となる電荷輸送層15が上記抵抗範囲にある場合は同等の効果が得られる。例えば、表層の体積抵抗が約 $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ であるアモルファスシリコン感光体等を用いても同様に電荷注入による良好な帯電性が得られる。

【0386】本発明においては、像担持体の帯電面に静電潜像を形成する潜像形成工程及び潜像形成手段が、像担持体表面に静電潜像としての画像情報を像露光により書き込む像露光工程及び像露光手段であることが好ましい。静電潜像形成のための画像露光手段としては、デジ

タル的な潜像を形成するレーザー走査露光手段に限定されるものではなく、通常のアナログ的な画像露光やLEDなどの他の発光素子による露光でも構わないし、蛍光灯等の発光素子と液晶シャッター等の組み合わせによるものなど、画像情報に対応した静電潜像を形成できるものであるなら構わない。

【0387】像担持体は静電記録誘電体等であっても良い。この場合は、像担持面としての誘電体面を所定の極性及び電位に一樣に一次帯電した後、除電針ヘッド、電子銃等の除電手段で選択的に除電して目的の静電潜像を書き込み形成する。

【0388】本発明の現像手段で使用される現像剤担持体としては、アルミニウム、ステンレススチールの如き金属又は合金で形成された導電性円筒（現像ローラー）が好ましく使用される。充分な機械的強度及び導電性を有する樹脂組成物で導電性円筒が形成されていても良く、導電性のゴムローラーを用いても良い。また、上記のような円筒状に限られず、回転駆動する無端ベルトの形態をしても良い。

【0389】また、本発明に使用される現像剤担持体の表面粗さはJIS中心線平均粗さ（Ra）で $0.2\sim 3.5\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。Raが上記範囲よりも小さすぎると、現像剤担持体上の現像剤担持量が減少するために、或いは現像剤担持体上の現像剤の摩擦帯電量が高くなりすぎる傾向があるために現像性が不十分となり易い。また、Raが上記範囲よりも大きすぎると、現像剤担持体上の現像剤層にむらが生じ、画像上で濃度むらとなり易い。Raの範囲は、さらに好ましくは、 $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ である。

【0390】さらに、本発明に使用される現像剤担持体は、現像剤担持体表面に導電性の微粒子及び／又は滑剤が分散されている樹脂組成物で形成されている被覆層を有していることが現像剤担持体上での現像剤の総摩擦帯電量をコントロールする上で好ましい。

【0391】現像剤担持体の被覆層において、樹脂材料に含まれる導電性の微粒子は、 $1.2\times 10^7\text{Pa}$ で加圧した後の抵抗値が $0.5\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であるものが好ましい。

【0392】導電性の微粒子としては、カーボン微粒子、カーボン微粒子と結晶性グラファイトとの混合物、または結晶性グラファイトが好ましい。導電性の微粒子は、 $0.005\sim 10\mu\text{m}$ の粒径を有するものが好ましい。

【0393】樹脂材料としては、例えば、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、繊維素系樹脂、アクリル系樹脂の如き熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、シリコン樹脂、ポリイ

ミド樹脂の如き熱硬化性樹脂あるいは光硬化性樹脂を使用することができる。

【0394】中でもシリコン樹脂、フッ素樹脂のような離型性のあるもの、あるいはポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアミド、フェノール樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、スチレン系樹脂のような機械的性質に優れたものがより好ましい。特に、フェノール樹脂が好ましい。

【0395】導電性の微粒子は、樹脂成分10質量部当たり、3〜20質量部使用することが好ましい。

【0396】また、導電性の微粒子として、カーボン微粒子とグラファイト粒子を組み合わせて使用する場合、グラファイト10質量部当たり、カーボン微粒子1〜50質量部を使用することが好ましい。

【0397】導電性の微粒子が分散されてる現像剤担持体の被覆層の体積抵抗率は $10^{-6} \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。

【0398】本発明において、現像剤担持体上に 1 m^2 当たり3〜30gの割合で現像剤を担持させた現像剤層を形成することが好ましい。現像剤担持体上の現像剤量が上記範囲の現像剤層を形成することで、均一な現像剤層を形成し易く、導電性微粉末が像担持体上に均一に供給されることで、像担持体の均一な帯電が得られ易い。現像剤担持体上の現像剤量が上記範囲よりも少なすぎる場合には、十分な画像濃度が得られにくく、現像剤担持体上の現像剤層の微小なむらが生じ易い。現像剤担持体上の現像剤層で微小なむらを生ずると、画像濃度むら及び導電性微粉末の供給むらとなり、像担持体の帯電むらとして現れる。また、現像剤担持体上の現像剤量が上記範囲よりも多すぎる場合には、トナー粒子への摩擦帯電の付与が不十分となり易く、トナー飛散を生じ易くなり、カブリの増大、転写性の低下により像担持体の帯電を阻害し易くなる。

【0399】また、現像剤担持体上に 1 m^2 当たり5〜25gの割合で現像剤を担持させた現像剤層を形成することがより好ましい。現像剤担持体上の現像剤量が上記範囲の現像剤層を形成することで、現像剤担持体上の現像剤への摩擦帯電付与がより均一に行われ易く、回収した転写残トナー粒子が現像剤担持体近傍のトナー粒子の摩擦帯電に与える影響を軽減し、より安定した現像兼クリーニング性が得られる。現像剤担持体上の現像剤量が上記範囲よりも少なすぎる場合には、回収した転写残トナー粒子が現像剤担持体近傍のトナー粒子の摩擦帯電に影響を与え易く、一部のトナー粒子の摩擦帯電が過剰になることによる現像剤層のムラを生じ、転写残トナー粒子の回収性が不均一となることがある。現像剤担持体上の現像剤量が上記範囲よりも多すぎる場合には、回収した転写残トナー粒子が再度の摩擦帯電を十分には付与されことなく再び現像部に搬送され、現像に供されることでカブリをより生じ易くなる。

【0400】また、本発明においては、現像剤担持体上の現像剤量を規制する部材が現像剤を介して現像剤担持体に当接されていることによって、現像剤担持体上での現像剤担持量または現像剤層の厚さが規制されることが、転写残トナー粒子の回収による現像性の変動を抑制でき、現像剤が温湿度環境の影響を受けにくく均一な摩擦帯電を得ることができ、転写性が良好となり特に好ましい。

【0401】本発明において、現像剤担持体上の現像剤量は、金属円筒管により現像剤担持体上の現像剤を円筒フィルターに吸引捕集し、吸引捕集した現像剤担持体上の部位の面積 S 、及び捕集された現像剤重量 M を計測し、単位面積あたりの現像剤量 $M/S (\text{m}^2/\text{g})$ を算出することで求めることができる。

【0402】また、本発明においては、現像剤を担持する現像剤担持体表面は、像担持体表面と対向する部分において像担持体表面の移動方向と同方向に移動していてもよいし、逆方向に移動していてもよい。その移動方向が同方向である場合、像担持体表面の移動速度に対して、現像剤担持体表面の移動速度は比で100%以上であることが望ましい。100%未満であると、画像品質が悪くなる傾向がある。上記移動速度比が100%以上（現像部において現像剤担持体表面の移動速度が像担持体表面の移動速度よりも大きいまたは同じ）であれば、現像剤担持体側から像担持体側へのトナー粒子の供給が十分に行われるため、十分な画像濃度を得易く、導電性微粉末の供給も十分に行われるため、像担持体の良好な帯電性を得ることができる。

【0403】更に、現像剤担持体表面の移動速度が像担持体表面の移動速度に対し、1.05〜3.0倍の速度であることがより好ましい。移動速度比が高まるほど現像部位に供給されるトナー粒子の量は多く、潜像に対するトナー粒子の脱着頻度が多くなり、不要な部分は掻き落とされ必要な部分には付与されるという繰り返しにより、転写残トナー粒子の回収性が向上し、回収不良によるパターンゴーストの発生をより確実に抑制することができる。更には、潜像に忠実な画像が得られる。また、接触現像プロセスにおいては、移動速度比が高まるほど像担持体と現像剤担持体との摺擦により転写残トナー粒子の回収性がより向上する。しかし、移動速度比が上記範囲を大きく超えると、現像剤担持体上からの現像剤の飛散によるカブリ、画像汚れを生じ易くなり、接触現像プロセスでは像担持体あるいは現像剤担持体が摺擦による摩耗や削れのために短寿命化し易く、現像剤担持体上の現像剤量を規制する現像剤層厚規制部材が現像剤を介して現像剤担持体に当接されている場合には現像剤層厚規制部材あるいは現像剤担持体が摺擦による摩耗や削れのために短寿命化し易い。上記観点から、現像剤担持体表面の移動速度が像担持体表面の移動速度に対し、1.1〜2.5倍の速度であることがさらに好ましい。

【0404】本発明において、非接触型現像方法を適用するために、像担持体に対向して設置された現像剤担持体の像担持体に対する所定の離間距離よりも、現像剤担持体上の現像剤層を薄く形成することが好ましい。本明細書において離間距離は現像剤担持体表面と像担持体表面との間の最短距離を意味する。本発明によって、従来は困難であった非接触型現像方法を用いた現像兼クリーニング画像形成を高い画像品位で実現することが可能となる。現像工程において、像担持体に対して現像剤層を非接触とし、像担持体の静電潜像をトナー画像として可視化する非接触型現像方法を適用することで、電気抵抗値が低い導電性微粉末を現像剤中に多量に添加しても、現像バイアスが像担持体へ注入することによる現像かぶりが発生しない。そのため、良好な画像を得ることができる。

【0405】また、現像剤担持体は像担持体に対して100～1000 μ mの離間距離を有して対向して設置されることが好ましい。現像剤担持体の像担持体に対する離間距離が上記範囲よりも小さすぎると、離間距離の振れに対する現像剤の現像特性の変化が大きくなるため、安定した画像性を満足する画像形成装置を量産することが困難となることがある。現像剤担持体の像担持体に対する離間距離が上記範囲よりも大きすぎると、像担持体上の潜像に対するトナー粒子の追従性が低下するため、解像性の低下、画像濃度の低下等の画質低下を招くことがある。また、像担持体上への導電性微粉末の供給性が低下し易く、像担持体の帯電性が低下し易くなる。より好ましくは現像剤担持体は像担持体に対して100～600 μ mの離間距離を有して対向して設置されることである。現像剤担持体の像担持体に対する離間距離が100～600 μ mであることで、現像兼クリーニング工程における転写残トナー粒子の回収がより優位に行える。離間距離が上記範囲よりも大きすぎると、現像兼クリーニング工程での転写残トナー粒子の回収性が低下し、回収不良によるカブリを生じ易くなる。

【0406】本発明では、現像剤担持体と像担持体との間に交番電界（交流電界）を形成して現像を行う現像工程で現像されることが好ましい。非接触型現像方法を適用する場合、現像剤担持体と像担持体との間に交番電界を形成することで像担持体上（特に非画像部）への導電性微粉末の供給性が向上し、像担持体の一様帯電性をより向上させ、転写残トナー粒子の回収性をより安定化することができる。交番電界を形成しないと、画像部にはトナー粒子の現像とともに導電性微粉末を像担持体上に転移させることができるが、非画像部での導電性微粉末の供給性が不足する。例えば、画像比率の少ない（現像されるトナー量の少ない）画像形成を繰り返し行うことで、像担持体と接触帯電部材との接触部である当接部の介在する導電性微粉末の量が減少し、像担持体の帯電促進効果が低下し、現像兼クリーニングにおいても像担持

体上の導電性微粉末の存在量が減少し、転写残トナー粒子の回収を促進する効果が低下する。

【0407】交番電界は現像剤担持体と像担持体との間に交番電圧を印加することにより形成することができる。印加する現像バイアスは直流電圧に交番電圧（交流電圧）を重ねたものであってもよい。

【0408】交番電圧の波形としては、正弦波、矩形波、三角波等が適宜使用可能である。また、直流電源を周期的にオン／オフすることによって形成されたパルス波であっても良い。このように交番電圧の波形としては周期的にその電圧値が変化するようなバイアスが使用できる。

【0409】現像剤を担持をする現像剤担持体と像担持体との間に、少なくともピークツーピークの電界強度で $3 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6$ V/m、周波数100～5000 Hzの交流電界（交番電界）を、現像バイアスの印加により形成することが好ましい。上記範囲の交流電界を現像バイアスの印加により形成することで、現像剤中に添加された導電性微粉末が均等に像担持体側に移行されやすく、転写工程後の像担持体上に均一に導電性微粉末を供給することができ、帯電部で導電性微粉末を介しての接触帯電部材と像担持体との均一かつ緻密な接触を得ることで、像担持体の一様帯電（特に直接注入帯電）を顕著に促進することができる。また、交番電界を現像バイアスの印加により形成することで、現像剤担持体と像担持体との間に高電位差がある場合でも、現像部における像担持体への電荷注入が生じないため、導電性微粉末を現像剤中に多量に添加しても、現像バイアスが像担持体へ電荷を注入することによる現像かぶりが発生せず、良好な画像を得ることができる。

【0410】現像剤担持体と像担持体との間に現像バイアスの印加より形成される交番電界の強度が上記範囲よりも小さすぎると、像担持体に供給される導電性微粉末の量が不足しやすく、像担持体の一様帯電性が低下し易い。また、現像力が小さいために画像濃度の低い画像となり易い。一方、現像バイアスの印加による交番電界の強度が上記範囲よりも大きすぎると、現像力が大き過ぎるために細線の潰れによる解像性の低下、カブリの増大による画質低下及び像担持体の帯電性の低下を生じ易く、現像バイアスの像担持体へのリークによる画像欠陥を生じ易くなる。また、現像剤担持体と像担持体との間に現像バイアスの印加により形成される電界の交流成分の周波数が上記範囲よりも小さすぎると、像担持体に均一に導電性微粉末が供給されにくく、像担持体の一様帯電のむらを生じ易くなる。上記交流成分の周波数が上記範囲よりも大きすぎると、像担持体に供給される導電性微粉末の量が不足しやすく、像担持体の一様帯電性が低下し易い。

【0411】さらに、現像剤を担持をする現像剤担持体と像担持体との間に、少なくともピークツーピークの

電界強度で $4 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6 \text{ V/m}$ 、周波数 $500 \sim 4000 \text{ Hz}$ の交流電界(交番電界)を、現像バイアスの印加により形成することがより好ましい。上記範囲の交流電界を現像バイアスの印加により形成することで、現像剤中に添加された導電性微粉末が均等に像担持体側に移行されやすく、帯電工程後の像担持体にも均等に導電性微粉末を供給することができ、現像兼クリーニング画像形成に非接触型現像方法を適用した場合においても高い転写残トナー粒子の回収性が維持できる。

【0412】現像剤担持体と像担持体との間に現像バイアスの印加により形成される交番電界の強度が上記範囲よりも小さすぎると、現像兼クリーニング工程での転写残トナー粒子の回収性が低下し、回収不良によるカブリを生じ易くなる。また、現像剤担持体と像担持体との間に現像バイアスの印加より形成される電界の交流成分の周波数が上記範囲よりも小さすぎると、像担持体からの転写残トナー粒子の脱着頻度が少なくなり、現像兼クリーニング工程での転写残トナー粒子の回収性が低下しやすく、画像品質も低下し易い。上記交流成分の周波数が上記範囲よりも大きすぎると、電界の変化に追従できる転写残トナー粒子が少なくなるために、転写残トナー粒子の回収性が低下し易い。

【0413】電界に対するトナー粒子の追従性は、上述した電界の強度及び周波数の他に、トナー粒子の重量(粒径と比重が関係)及び帯電量(トナー粒子の比電荷)にも大きく影響される。トナー粒子の径が大きいまたは帯電量が低い場合、現像電界の変化に対するトナー粒子の追従性が低下し、トナー粒子の現像量が低下する。従って、現像剤が導電性微粉末を有することが必要であるために、現像剤の帯電量が低くなり易い本発明の現像剤を、非接触現像に適用し、現像バイアスとして交流電界を印加する場合には、トナー粒子の現像電界に応じた追従性を維持し、良好な画像を得るために必要なトナー粒子の現像量を確保するために、現像剤が $0.60 \mu\text{m}$ 以上 $159.21 \mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、 $3.00 \mu\text{m}$ 以上 $8.96 \mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の粒子を $15 \sim 70$ 個数%含有することが必要である。また、現像剤の 100 メッシュパス 200 メッシュオンの球形鉄粉に対する摩擦帯電量が絶対値で、 $20 \sim 100 \text{ mC/kg}$ であることが好ましい。また、現像剤が現像電界によるトナー粒子の追従性が低い粒子径の大きなトナー粒子を多く含まないために、現像剤の $0.60 \mu\text{m}$ 以上 $159.21 \mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、 $8.96 \mu\text{m}$ 以上の粒子が $0 \sim 20$ 個数%であることが好ましい。

【0414】現像電界による導電性微粉末の挙動は、トナー粒子の現像電界に対する追従性の影響を大きく受ける。導電性微粉末は、導電性であるが故に高い帯電量(粒子の比電荷)を保持しにくいいため、導電性微粉末単独での現像電界への追従性は低い。導電性微粉末の挙動

は、主に現像電界に追従して挙動するトナー粒子の運動によって誘起される。例えば、非接触現像プロセスでは、現像電界により現像剤担持体上の現像剤層から像担持体上の潜像へ転移するトナー粒子に、押されてあるいは引き連れられて導電性微粉末も現像剤層から潜像上へ転移する。

【0415】また、磁性トナー粒子を有する磁性現像剤を用い、この磁性現像剤を磁界下において現像剤担持体上に担持させ、現像部へ搬送する画像形成プロセスでは、磁性現像剤は磁氣的凝集力及び反発力により、現像剤担持体上でいわゆる「穂」と称されるトナー粒子の(導電性微粉末の粒子を含む)集合体を形成する。磁性現像剤が、この「穂」の状態では現像電界により現像剤担持体上から像担持体上へ転移し、像担持体上で「穂」が個々の粒子にばらされることで、「穂」に含まれる導電性微粉末が像担持体上へ転移する。上述のように、現像電界により磁性現像剤がトナー粒子及び導電性微粉末の粒子の集合体である「穂」として現像剤担持体上から像担持体上へ転移するため、磁性現像剤を用いることで導電性微粉末をより高効率に像担持体上へ供給することができる。

【0416】現像剤担持体と像担持体との間に、現像バイアスの印加により交流電界(交番電界)を形成して現像を行う場合には、像担持体へのトナー粒子の脱着頻度が高くなる交番電界ほど、または交番電界への追従性の高いトナー粒子を多く含む現像剤を用いるほど、像担持体上への導電性微粉末の供給を優位に行うことができる。

【0417】また、像担持体上への導電性微粉末の供給性は、導電性微粉末の像担持体上及びトナー粒子表面への付着にし易さまたは保持性にもよる。本発明においては、現像剤が有する導電性微粉末は、1次粒子の個数平均径が $50 \sim 500 \text{ nm}$ であり、かつ1次粒子の凝集体を有する形態であることにより、像担持体上に付着及び保持され易く、さらにトナー粒子表面に付着してトナー粒子とともに挙動することがより少ない(導電性微粉末がトナー粒子から遊離して存在し易い)ため、像担持体上への導電性微粉末の供給をより優位に行うことができる。

【0418】本発明において、転写工程は、現像工程によって形成されたトナー像を中間転写体に転写した後、転写材に再転写する工程であっても良い。すなわち、像担持体からトナー像の転写を直接受ける転写材は転写ドラム等の中間転写体であってもよい。中間転写体を用いる場合、中間転写体から紙などの転写材に再度転写することでトナー画像が得られる。中間転写体を適用することで厚紙等の種々の記録媒体に寄らず像担持体上の転写残トナー粒子量を低減できる。

【0419】また、本発明において、転写時に転写部材が転写材(記録媒体)を介して像担持体に当接していることが好ましい。

【0420】像担持体に転写材を介して転写部材を当接

しながら像担持体上のトナー像を転写材に転写する接触転写工程では、転写部材を像担持体に2.94~980 N/mの線圧で(接触長1m当り2.94~980 Nとなるように加圧を行って)当接させることが好ましく、19.6~490 Nの加重を行うことがより好ましい。

【0421】転写部材の当接圧力が上記範囲よりも小さすぎると、転写残トナー粒子が増加し像担持体の帯電性を阻害し易くなる。当接圧力が上記範囲よりも大きすぎると、押圧力により導電性微粉末が転写材に転写され易くなり、導電性微粉末の像担持体及び接触帯電部材への供給量が減少し、像担持体の帯電促進効果が低下し易く、現像兼クリーニングでの転写残トナー粒子の回収性が低下し易い。また、画像上でのトナーの飛び散りが増加することがある。

【0422】また、接触転写工程における転写手段として、転写ローラーあるいは転写ベルトを有する装置が好ましく使用される。転写ローラーは少なくとも芯金と芯金を被覆する導電性弾性層を有し、導電性弾性層はポリウレタンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンポリエチレン(E P D M)の如き弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化硅素のごとき導電性付与剤を配合分散し、電気抵抗値(体積抵抗率)を $10^6 \sim 10^{10} \Omega \text{ cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層等による弾性体であることが好ましい。

【0423】転写ローラーでの好ましい転写プロセス条件としては、転写ローラーを像担持体に2.94~980 N/mの線圧で(接触長1m当り2.94~980 Nとなるように加圧を行って)圧接させて転写ニップ部を形成させることが好ましく、線圧を19.6~490 N/mに設定することがより好ましい。当接圧力としての線圧が上記範囲よりも小さすぎる場合には、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起りやすくなるため好ましくない。当接圧力が上記範囲よりも大きすぎる場合には、像担持体表面の摩耗やトナー粒子の付着を招き、結果として像担持体表面へのトナー融着を生じる傾向がある。

【0424】転写材を介して像担持体に転写手段を当接させながらトナー画像を転写材に静電転写する接触転写工程では、印加される直流電圧は $\pm 0.2 \sim \pm 10 \text{ kV}$ であることが好ましい。

【0425】また、本発明は、像担持体として周囲長が100mm以下の小径の感光体(例えば直径が30mmの小径ドラム感光体)を有する画像形成装置に対し特に有効に用いられる。転写材としてA4サイズ紙を用いる場合は、像担持体の周囲長が約210mm以下で、A3サイズ紙を用いる場合は像担持体の周囲長が約420mm以下で、1回の画像形成において像担持体上に繰り返し作像される部分ができるが、像担持体の周囲長が100mm以下の場合、1回の画像形成において像担持体上に3回以上繰り返し作像される部分ができ、転写残トナー粒子

の回収性に優れ、像担持体の帯電均一性に優れる本発明の効果がより際立ってみられる。また、転写工程後かつ帯電工程前に独立したクリーニング工程を有さないことで、帯電、露光、現像、転写各工程の配置の自由度が高まり、周囲長が100mm以下の小径の感光体と組み合わせ、画像形成装置の小型化、省スペース化を達成できる。ベルト状感光体を用いる場合には周囲長が100mm以下の感光体ベルトを用いることで、ドラム状感光体を用いる場合には直径が30mm以下の感光体ドラムを用いることで、各工程の配置の自由度が高まり、画像形成装置の小型化、省スペース化を達成でき、本発明の効果をより有効に生かすことが可能な画像形成装置を得ることができる。

【0426】また、本発明の画像形成装置は、上記したような像担持体と現像手段とを少なくとも有するプロセスカートリッジを画像形成装置本体に着脱可能に装着するものであっても良い。なお、このプロセスカートリッジは、上記帯電手段をさらに有するものであってもよい。

【0427】本発明の画像形成装置の構成の一態様を図1を参照して説明する。この画像形成装置は、転写式電子写真プロセスを利用した現像兼クリーニングプロセス(クリーナーレスシステム)のレーザープリンター(記録装置)である。クリーニングブレードなどのクリーニング部材を有するクリーニングユニットを除去したプロセスカードリッジを有し、現像剤としては磁性一成分系現像剤を使用し、現像剤担持体上の現像剤層と像担持体为非接触となるよう配置される非接触現像の画像形成装置の例である。

【0428】1は像担持体としての、回転ドラム型OPC感光体であり、時計方向(矢印の方向)に 120 mm/sec の周速度(プロセススピード)をもって回転駆動される。

【0429】2は接触帯電部材としての帯電ローラーである。帯電ローラー2は感光体1に対して弾性に抗して所定の押圧力で圧接させて配設してある。nは感光体1と帯電ローラー2の当接部である帯電当接部である。本態様では、帯電ローラー2は、感光体1との当接部nにおいて対向方向(感光体表面の移動方向と逆方向)に 120 mm/sec の周速度で回転駆動されている。即ち接触帯電部材としての帯電ローラー2の表面は感光体1の表面に対して相対移動速度比200%の相対速度差を有している。また、帯電ローラー2の表面には、塗布量がおよそ一層で均一になるように導電性微粉末が塗布される。

【0430】また帯電ローラー2の芯金2aには帯電バイアス印加電源S1から-700Vの直流電圧を帯電バイアスとして印加する。本態様では感光体1の表面は帯電ローラー2に対する印加電圧とほぼ等しい電位(-680V)に直接注入帯電方式によって一様に帯電処理さ

れる。これについては後述する。

【0431】3はレーザーダイオード及びポリゴンミラー等を含むレーザービームスキャナ（露光器）である。このレーザービームスキャナは目的の画像情報の時系列電気デジタル画素信号に対応して強度変調されたレーザー光を出力し、該レーザー光で感光体1の一樣帯電面を走査露光しする。この走査露光により回転感光体1に目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。

【0432】4は現像装置である。感光体1の表面の静電潜像がこの現像装置によりトナー画像として現像される。

【0433】本態様の現像装置4は、現像剤として負帯電磁性1成分絶縁現像剤を用いた、非接触型の反転現像装置である。現像剤4dにはトナー粒子(t)及び導電性微粉末(m)が含有されている。

【0434】4aは現像剤担持搬送部材としての、マグネットロール4bを内包させた直径16mmの非磁性現像スリーブである。この現像スリーブ4aは感光体に対して320 μ mの離間距離をあけて対向配設し、感光体1との対向部である現像部（現像領域部）aにて感光体1の表面の移動方向と現像スリーブ4aの表面の移動方向とが順方向になるように感光体1の周速の110%の周速比で回転させる。

【0435】この現像スリーブ4a上に弾性ブレード4cによって現像剤4dが薄層にコートされる。現像剤4dは弾性ブレード4cによって現像スリーブ4a上での層厚が規制されるとともに電荷が付与される。

【0436】現像スリーブ4aにコートされた現像剤4dは、現像スリーブ4aが回転することによって、感光体1と該現像スリーブ4aの対向部である現像部aに搬送される。

【0437】また、現像スリーブ4aには現像バイアス印加電源S2より現像バイアス電圧が印加される。現像バイアス電圧は、-420VのDC電圧と、周波数1500Hz、ピーク間電圧1600V（電界強度5 \times 10⁶V/m）の矩形の交流電圧を重畳したものをを用いて、現像スリーブ4aと感光体1の間で1成分ジャンピング現像を行なわせる。

【0438】5は接触転写手段としての中抵抗の転写ローラーであり、感光体1に長手方向の接触長1m当り98Nの線圧で圧接させて転写ニップ部bを形成している。この転写ニップ部bに図示せぬ給紙部から所定のタイミングで記録媒体としての転写材Pが給紙され、かつ転写ローラー5に転写バイアス印加電源S3より所定の転写バイアス電圧が印加されることで、感光体1側のトナー像が転写ニップ部bに給紙された転写材Pの面に順次に転写されていく。

【0439】本態様では、転写ローラー5は抵抗が5 \times 10⁸ Ω cmのものをを用い、+2000Vの直流電圧を印加して転写を行う。即ち、転写ニップ部bに導入され

た転写材Pはこの転写ニップ部bを挟持搬送されて、その表面側に感光体1の表面に形成担持されているトナー画像が順次に静電気力と押圧力にて転写されていく。

【0440】6は熱定着方式等の定着装置である。転写ニップ部bに給紙されて感光体1側のトナー像の転写を受けた転写材Pは感光体1の表面から分離されてこの定着装置6に導入され、トナー像の定着を受けて画像形成物（プリント、コピー）として装置外へ排出される。

【0441】本態様の画像形成装置はクリーニングユニットを除去しており、転写材Pに対するトナー像転写後の感光体1の表面に残留の転写残りの現像剤（転写残トナー粒子）はクリーナーで除去されることなく、感光体1の回転に伴い帯電当接部nを経由して現像部aに至り、現像装置4において現像兼クリーニング（回収）される。

【0442】本態様の画像形成装置は、感光体1、帯電ローラー2、現像装置4の3つのプロセス機器を一括して画像形成装置本体に対して着脱自在のプロセスカートリッジ7として構成している。プロセスカートリッジ化するプロセス機器の組み合わせ等は上記に限られるものではなく任意である。なお、8はプロセスカートリッジの着脱案内・保持部材である。

【0443】現像装置4の現像剤4dに混入させた導電性微粉末mは、感光体1側の静電潜像の現像装置4による現像時に、トナー粒子tとともに適当量が感光体1側に移行する。

【0444】感光体1上のトナー画像、すなわちトナー粒子tは、転写部bにおいて転写バイアスの影響で記録媒体である転写材P側に引かれて積極的に転移する。しかし、感光体1上の導電性微粉末mは導電性であるため転写材P側には積極的に転移せず、感光体1上に実質的に付着保持されて残留する。

【0445】本発明においては、画像形成装置はクリーニング工程を有さないため、転写後の感光体1の表面に残存した転写残トナー粒子tおよび導電性微粉末mは、感光体1の回転に伴って感光体1と接触帯電部材である帯電ローラー2との当接部である帯電当接部nに持ち運ばれて、帯電ローラー2に付着或いは混入する。従って、帯電当接部nにこの導電性微粉末mが存在した状態で感光体1の直接注入帯電が行なわれる。

【0446】この導電性微粉末mの存在により、帯電ローラー2にトナー粒子tが付着・混入した場合でも、帯電ローラー2の感光体1への緻密な接触性と接触抵抗を維持できるため、該帯電ローラー2による感光体1の直接注入帯電を行なわせることができる。

【0447】つまり、帯電ローラー2が導電性微粉末mを介して密に感光体1に接触し、導電性微粉末mが感光体1表面を隙間なく摺擦する。これにより帯電ローラー2による感光体1の帯電において、放電現象を用いない安定かつ安全な直接注入帯電が支配的となり、従来の口

ローラー帯電等では得られなかった高い帯電効率が得られる。従って、帯電ローラー2に印加した電圧とほぼ同等の電位を感光体1に与えることができる。

【0448】また帯電ローラー2に付着或いは混入した転写残トナー粒子も、帯電ローラー2から徐々に感光体1上に吐き出されて感光体1表面の移動に伴って現像部aに至り、現像装置4において現像兼クリーニング(回収)される。

【0449】現像兼クリーニングは、転写後に感光体1上に残留したトナー粒子を、画像形成工程の次回以降の現像時(現像後、再度帯電工程、露光工程を介した後の潜像の現像時)において、現像装置のかぶり取りバイアス(現像装置に印加する直流電圧と感光体の表面電位間の電位差であるかぶり取り電位差 V_{back})によって回収するものである。本態様における画像形成装置のように反転現像の場合、この現像兼クリーニングは、現像バイアスによる感光体の暗部電位から現像スリーブにトナー粒子を回収する電界と、現像スリーブから感光体の明部電位へトナー粒子を付着させる(現像する)電界の作用でなされる。

【0450】また、画像形成装置が稼働されることで、現像装置4の現像剤に含有された導電性微粉末mが現像部aで感光体1表面に移行し、感光体1表面の移動に伴って転写部bを経て帯電当接部nに持ち運ばれることによって、帯電部nに新しい導電性微粉末mが逐次供給され続けるため、帯電部nにおいて導電性微粉末mが脱落等で減少したり、帯電部nの導電性微粉末mが劣化するなどしても、帯電性の低下が生じることが防止されて良好な帯電性が安定して維持される。

【0451】かくして、接触帯電方式、転写方式、トナーリサイクルプロセスの画像形成装置において、接触帯電部材として簡易な帯電ローラー2を用いて均一な帯電性を低印加電圧で与えることができる。しかも帯電ローラー2の転写残トナー粒子により汚染されるにも関わらず、オゾンレスの直接注入帯電を長期に渡り安定に維持させることができ、均一な帯電性を与えることができる。よって、オゾン生成物による障害、帯電不良による障害等のない、簡易な構成、低コストな画像形成装置を得ることができる。

【0452】また、前述のように導電性微粉末mは帯電性を損なわないために、抵抗値が $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である必要がある。導電性微粉末mの抵抗値が $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも大きいと、現像部mにおいて現像剤が直接感光体1に接触する接触現像装置を用いた場合には、現像剤中の導電性微粉末mを通じて、現像バイアスにより感光体1に電荷注入され、画像かぶりが発生してしまう。

【0453】しかし、本実施態様では現像装置は非接触型現像装置であるので、現像バイアスが感光体1に注入されることがなく、良好な画像を得ることが出来る。ま

た、現像部aにおいて感光体1への電荷注入が生じないため、交流バイアスなど現像スリーブ4aと感光体1間に高電位差を持たせることが可能である。これにより導電性微粉末mが均等に現像されやすくなるため、均一に導電性微粉末mを感光体1表面に塗布し、帯電部で均一な接触を行い、良好な帯電性を得ることが出来き、良好な画像を得ることが可能となる。

【0454】帯電ローラー2と感光体1との接触面nでの導電性微粉末mの潤滑効果(摩擦低減効果)により、帯電ローラー2と感光体1との間に容易に効果的に速度差を設けることが可能となる。この潤滑効果により帯電ローラー2と感光ドラム1との摩擦を低減し、駆動トルクが低減し、帯電ローラー2や感光ドラム1の表面の削れ或いは傷を防止できる。また、この速度差を設けることにより、帯電ローラー2と感光体1の相互接触面(当接部)nにおいて導電性微粉末mが感光体1に接触する機会を格段に増加させ、高い接触性を得ることができる。よって、良好な直接注入帯電が得られ、良好な画像を安定して得ることが可能となる。

【0455】本実施態様では、帯電ローラー2を回転駆動し、その回転方向は感光体1表面の移動方向とは逆方向に回転するように構成することで、帯電部nに持ち運ばれる感光体1上の転写残トナー粒子を、帯電ローラー2に一時的に回収し、帯電部nに介在する転写残トナー粒子の存在量を均す効果を得ている。このため、転写残トナー粒子の帯電当接部での偏在による帯電不良の発生が防止され、より安定した帯電性が得られる。

【0456】さらに、帯電ローラー2を逆方向に回転することによって、感光体1上の転写残トナー粒子を感光体1から一旦分離し帯電を行なうことにより、優位に直接注入帯電を行なうことが可能である。また、導電性微粉末mの帯電ローラー2からの脱落を低減する効果が得られ、導電性微粉末mの帯電ローラー2からの過度の脱落による像担持体の帯電性の低下を起こさない。

【0457】本発明の画像形成装置の構成の別の態様を図2を参照して説明する。この画像形成装置は、転写式電子写真プロセスを利用した現像兼クリーニングプロセスを利用したレーザープリンター(記録装置)である。クリーニングユニットを有さず、小径ドラム状感光体の採用により小型化された、画像形成装置に対して着脱自在のプロセスカードリッジを有する。現像剤としては非磁性一成分系現像剤である現像剤を使用し、現像剤担持体上の現像剤層と像担持体が非接触に配置される非接触現像の例である。

【0458】21は像担持体としての、直径24mmの回転ドラム型のOPC感光体であり、矢印の時計方向に 60 mm/sec の周速度(プロセススピードは $60 \sim 150 \text{ mm/sec}$ の範囲で変速可能としてある)をもって回転駆動される。

【0459】22は接触帯電部材としての導電性ブラシ

ローラー（以下、帯電ブラシと記す）である。帯電ブラシ22は、帯電ブラシ22と感光体21との帯電当接部nにおいて、帯電ブラシ22の表面の移動方向と感光体21の表面の移動方向とが逆方向となるように、感光体の周速に対して相対周速比 -150% で回転駆動される。また、帯電当接部nに導電性微粉末（現像剤に含有される導電性微粉末）が介在した状態で、帯電ブラシ22の芯金22aに帯電バイアス印加電源S1より -700V の直流電圧が帯電バイアスとして印加され、感光体21の表面を直接注入帯電方式にて一様に帯電処理する。

【0460】23は潜像形成手段としてのレーザービームスキャナーである。このレーザービームスキャナーは、目的の画像情報の時系列電気デジタル画素信号に対応して強度変調されたレーザー光を出力し、該レーザー光で感光体21の模様帯電面を走査露光する。この走査露光により感光体21の面に目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。

【0461】24は現像装置である。感光体21の表面の静電潜像が、この現像装置によりトナー画像として現像される。

【0462】現像装置24は、現像剤としてトナー粒子に無機微粉末及び導電性微粉末を外添添加して得られた現像剤を用いた負帯電性非磁性1成分系絶縁性現像剤を用いた非接触型の反転現像装置である。

【0463】24aは現像剤担持部材としての、カーボンブラックを分散して抵抗を調整したシリコンゴムからなる直径 16mm の中抵抗ゴムローラーからなる現像ローラーである。この現像剤担持体24aは、感光体21に対して $300\mu\text{m}$ の離間距離を設定して配置されている。

【0464】この現像剤担持体24aは、感光体21との対向部において、感光体21の表面の移動方向と現像剤担持体24aの表面の移動方向とが順方向になるように、感光体21の回転周速に対し 150% の相対周速比で回転させる。すなわち、現像剤担持体24aの表面における移動速度は 90mm/s であり、感光体21表面に対する相対速度は 30mm/s である。

【0465】現像剤担持体24aに現像剤を塗布する手段として、現像部分に塗布ローラー24bを設け、該現像剤担持体24aに当接させる。現像剤担持体24aと塗布ローラー24bとの接触部において、塗布ローラー24bの表面が移動する方向は、現像剤担持体24aの表面が移動する方向（回転方向）に対して、カウンター方向に移動する方向（回転方向は同方向）に回転させることにより、現像剤を現像剤担持体上24aに供給及び塗布する。塗布ローラー24bは、バイアスが印加されている芯金と芯金上に高抵抗層或いは中抵抗層を形成する構成となっている。塗布ローラー24bにバイアスを印加する構成により、塗布ローラ24b表面の電位が制

御されることも、現像剤の供給及びはき取りを制御する上で好ましい。また、芯金上に弾性層を有する構成も可能である。

【0466】更に、該現像剤担持体24a上現像剤のコート層制御のために、現像剤規制部材24cとしてのSUS316をL字形に曲げ加工した非磁性ブレードを現像剤担持体24aに当接させる。

【0467】現像器24に収納されている現像剤は、現像剤塗布ローラー24b及び塗布ブレード24cにより、現像剤担持体である現像ローラー24a上に塗布されるとともに電荷を付与される。

【0468】現像ローラー24aにコートされた現像剤は、現像ローラー24aが回転することにより、感光体21と現像ローラー24aの対向部である現像部に搬送される。

【0469】また、現像ローラー24aには、現像バイアス印加電源S2より現像バイアス電圧が印加される。現像バイアス電圧としては、 -400V の直流電圧と、周波数 2000Hz 、ピーク間電圧 1800V （電界強度 $6.0 \times 10^6 \text{V/m}$ ）の矩形の交流電圧を重畳したものをを用い、現像ローラー24aと感光体21の間で非磁性1成分ジャンピング現像を行なわせる。

【0470】25は接触転写手段としての中抵抗の転写ローラー（ローラー抵抗値は $5 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ ）であり、感光体21に 98N/m の線圧で圧接させて転写ニップ部を形成させる。この転写ニップ部に記録媒体としての転写材Pが給紙され、かつ転写ローラー25に転写バイアス印加電源S3から $+2800\text{V}$ のDC電圧を転写バイアスとして印加することで、感光体21側のトナー像を転写ニップ部に給紙された転写材Pの面に順次に転写していく。即ち、転写ニップ部に導入された転写材Pはこの転写ニップ部を挟持搬送されて、その表面側に感光体21の表面に形成担持されているトナー画像を順次に静電気力と押圧力にて転写していく。

【0471】26は熱定着方式等の定着装置である。面状発熱体26aから耐熱性無端ベルト26bを介して加熱されると同時に、加圧ローラー26cによる加圧により加熱加圧定着を行う定着装置の例である。転写ニップ部に給紙されて感光体21側のトナー像の転写を受けた転写材Pは、感光体21の表面から分離されてこの定着装置26に導入され、トナー像の定着を受けて画像形成物（プリント、コピー）として装置外へ排出される。

【0472】本態様の画像形成装置では、転写材Pに対するトナー像転写後の感光体21の表面に残留の転写残トナー粒子は、クリーナーで除去されることなく感光体21の回転に伴い帯電部を経由して現像部に至り、現像装置24において現像兼クリーニング（回収）される。

【0473】27は画像形成装置本体に対して着脱自在のプロセカートリッジである。本実施態様の画像形成装置は、感光体21（像担持体）、帯電ブラシ22（接触

帯電部材)、現像装置24の3つのプロセス機器を一括してプリンター本体に対して着脱自在のプロセカトリッジとして構成してある。プロセスカートリッジ化するプロセス機器の組み合わせは、上記に限られるものではなく任意である。なお、28はプロセスカートリッジの着脱案内・保持部材である。

【0474】現像装置24の現像剤が有する導電性微粉末は、感光体21上の静電潜像の現像装置24による現像時に、トナー粒子とともに適当量が感光体21側に移行する。

【0475】感光体21上のトナー画像、すなわちトナー粒子は、転写部bにおいて転写バイアスの影響で記録媒体である転写材P側に引かれて容易に転移する。しかし、感光体1上の導電性微粉末は導電性であるため転写材P側には容易には転移せず、感光体1上に実質的に付着保持されて残留する。

【0476】本発明においては、画像形成装置はクリーニング工程を有さないため、転写後の感光体21の表面に残存した転写残トナー粒子および導電性微粉末は、感光体21の回転に伴って感光体21と接触帯電部材である帯電ブラシ22との当接部である帯電部nに持ち運ばれて、帯電ブラシ22に付着或いは混入する。従って、感光体21と帯電ブラシ22との当接部nにこの導電性微粉末が存在した状態で感光体21の帯電が行なわれる。

【0477】この導電性微粉末の存在により、帯電ブラシ22にトナー粒子が付着・混入した場合でも、帯電ブラシ22の感光体21への緻密な接触性或いは接触抵抗を維持できるため、帯電ブラシ22により感光体21の高い帯電効率での帯電を行なわせることができる。

【0478】帯電ブラシ22が導電性微粉末を介して密に感光体21に接触し、導電性微粉末が感光体21表面を隙間なく摺擦する。これにより帯電ブラシ22による感光体21の帯電が、放電現象を用いない安定かつ安全な直接注入帯電が可能となり、従来のローラー帯電等では得られなかった高い帯電効率を得られる。従って、帯電ブラシ22に印加した電圧とほぼ同等の電位を感光体21に与えることができる。

【0479】また帯電ブラシ22に付着或いは混入した転写残トナー粒子は、帯電ブラシ22から徐々に感光体1上に吐き出されて感光体21表面の移動に伴って現像部aに至り、現像装置24において現像兼クリーニング(回収)される。

【0480】現像兼クリーニングは、転写後に感光体1上に残留したトナー粒子を、画像形成工程の次回以降の現像時(現像後、再度帯電工程、露光工程を介した後の潜像の現像時)において、現像装置のかぶり取りバイアス(現像装置に印加する直流電圧と感光体の表面電位間の電位差であるかぶり取り電位差 V_{back})によって回収するものである。本実施態様における画像形成装置

のように反転現像の場合、この現像兼クリーニングは、現像バイアスによる感光体の暗部電位から現像スリーブにトナー粒子を回収する電界と、現像スリーブから感光体の明部電位へトナー粒子を付着させる(現像する)電界の作用でなされる。

【0481】また、画像形成装置が稼働されることで、現像装置24の現像剤に含有された導電性微粉末が現像部aで感光体21表面に移行し、感光体21表面の移動に伴って転写部bを経て帯電部nに持ち運ばれることによって、帯電部nに新しい導電性微粉末が逐次に供給され続けるため、帯電部nにおいて導電性微粉末が脱落等で減少したり、帯電部nの導電性微粉末が劣化したりしても、像担持体の帯電性の低下が生じることが防止されて良好な帯電性が安定して維持される。

【0482】かくして、接触帯電方式、転写方式、トナーリサイクルプロセスの画像形成装置において、接触帯電部材として帯電ブラシ22を用いて均一な帯電性を低印加電圧で与えることができる。しかも帯電ブラシ22の転写残トナー粒子により汚染されるにも関わらず、オゾンレスの直接注入帯電をも長期に渡り安定に維持させることができ、均一な帯電性を与えることができる。よって、オゾン生成物による障害、帯電不良による障害等のない、簡易な構成、低コストな画像形成装置を得ることができる。

【0483】本実施態様では現像装置は非接触型現像装置であるので、現像バイアスにより感光体21に電荷が注入されることがなく、良好な画像を得ることが出来る。また、現像部aにおいて感光体21への電荷注入が生じない範囲で、交流バイアスを印加するなどの手段により現像スリーブ24aと感光体21間に高電位差を持たせることが可能である。これにより導電性微粉末が均等に現像されやすくなるため、均一に導電性微粉末を感光体21表面に塗布し、帯電部で均一な接触を行い、良好な帯電性を得ることが出来、良好な画像を得ることが可能となる。

【0484】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0485】まず、本発明の実施例に用いる像担持体としての感光体の製造例について述べる。下記の感光体製造例において、最表面層の体積抵抗は、表面に金を蒸着させたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に感光体の最表面層と同様の組成からなる層を作製し、これを体積抵抗測定装置(ヒューレットパッカード社製4140B pA MATER)にて、温度23℃、湿度65%の環境で100Vの電圧を印加して測定した。また、感光体表面の水に対する接触角は、純水を用い、装置は協和界面科学(株)製接触角計CA-DS型を用いて測定した。

【0486】(感光体製造例1)負帯電用の有機光導電性物質を用いた感光体(以下、「OPC感光体」と表記する)を製造した。感光体の基体には、直径24mmのアルミニウム製のシリンダーを用いた。このシリンダー上に下記の各層を浸漬塗布により順次積層して、図6に示すような構成の感光体を作製した。

【0487】第1層は導電層12であり、アルミニウム基体11の欠陥等をなすため、また露光光としてのレーザー光の反射によるモアレの発生を防止するために設けられている厚さ約20 μ mの導電性粒子分散樹脂層(酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする)である。

【0488】第2層は正電荷注入防止層13であり、アルミニウム基体11から注入された正電荷が感光体表面に帯電された負電荷を打ち消すのを防止する役割を果し、メトキシメチル化ナイロンによって10⁶ Ω ・cm程度に抵抗調整された厚さ約1 μ mの中抵抗層である。

【0489】第3層は電荷発生層14であり、ジスアゾ系の顔料をブチラル樹脂に分散した厚さ約0.3 μ mの層であり、レーザー露光を受けることによって正負の電荷対を発生する。

【0490】第4層は電荷輸送層15であり、ポリカーボネート樹脂にヒドラゾン化合物を分散した厚さ約25 μ mの層であり、P型半導体である。従って、感光体表面に帯電された負電荷はこの層を移動することはできず、電荷発生層で発生した正電荷のみを感光体表面に輸送することができる。

【0491】第5層は電荷注入層16であり、光硬化性のアクリル樹脂に導電性酸化スズ超微粒子及び粒径約0.25 μ mの四フッ化エチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、樹脂に対して、アンチモンをドーピングし低抵抗化した粒径約0.03 μ mの酸化スズ粒子を100質量%、更に四フッ化エチレン樹脂粒子を20質量%、分散剤を1.2質量%を分散したものである。このようにして調製した塗工液をスプレー塗工法にて厚さ約3 μ mに塗工して電荷注入層16とした。

【0492】このようにして得られた感光体の最表面層における体積抵抗は、5 \times 10¹² Ω ・cm、感光体表面の水に対する接触角は、103度であった。

【0493】(感光体製造例2)感光体製造例1の第5層(電荷注入層16)に、四フッ化エチレン樹脂粒子及び分散剤を分散しなかったこと以外は、感光体製造例1と同様にして感光体を作製した。このようにして得られた感光体の最表面層における体積抵抗は、2 \times 10¹² Ω ・cm、感光体表面の水に対する接触角は、78度であった。

【0494】(感光体製造例3)感光体製造例1の第5層(電荷注入層16)において、アンチモンをドーピングし低抵抗化した粒径約0.03 μ mの導電性酸化スズ超微粒子の分散量を、を光硬化性のアクリル樹脂100

質量部に対して300質量部にしたこと以外は、感光体製造例1と同様にして感光体を作製した。得られた感光体の最表面層における体積抵抗は、2 \times 10⁷ Ω ・cm、感光体表面の水に対する接触角は、88度であった。

【0495】(感光体製造例4)感光体製造例1の第5層(電荷注入層)を設けず、電荷輸送層を最外層とする4層構成の感光体とすること以外は、感光体製造例1と同様にして感光体を作製した。得られた感光体の最表面層の体積抵抗は、1 \times 10¹⁵ Ω ・cm、感光体表面の水に対する接触角は、73度であった。

【0496】次に、本発明の実施例に用いる帯電部材の製造例について述べる。下記の帯電部材の製造例において、ローラーの抵抗は、直径30mmの円筒状アルミドラムにローラーを圧着し、ローラーの芯金に当接圧力としての線圧が39.2N/m(ローラーの像担持体との長手方向での接触長1mあたり39.2Nの加重、例えば、長さ234mmのローラーに総圧9.2Nの加重)となるように加重を行った状態で、芯金とアルミドラムとの間に100Vの電圧を印加し、計測した。

【0497】(帯電部材の製造例1)直径6mm、長さ264mmのSUSローラーを芯金とし、芯金上にウレタン樹脂、導電性粒子としてのカーボンブラック、硫化剤、発泡剤等を処方した中抵抗の発泡ウレタン層をローラー状に形成し、さらに切削研磨し形状及び表面性を整えた。このようにして、直径12mm、長さ234mmの可撓性を有する発泡ウレタンローラーを有する帯電ローラーを作製した。

【0498】得られた帯電ローラーは、発泡ウレタンローラー部の抵抗が10⁵ Ω ・cmであり、硬度は、アスカC硬度で30度であった。

【0499】(帯電部材の製造例2)直径6mm、長さ264mmのSUSローラーを芯金とし、芯金上にEPDMゴム、導電性粒子としてのカーボンブラック、硫化剤、発泡剤等を処方した中抵抗の発泡EPDM層をローラー状に形成し、さらに切削研磨し形状及び表面性を整えた。このようにして、直径12mm、長さ234mmの可撓性を有する発泡EPDMローラーを有する帯電ローラーを作製した。

【0500】得られた帯電ローラーは、発泡EPDMローラー部の抵抗が10⁶ Ω ・cmであり、硬度は、アスカC硬度で45度であった。

【0501】(帯電部材の製造例3)帯電部材の製造例2において、中抵抗の非発泡のEPDM層をローラー状に形成した以外は、帯電部材の製造例2と同様にして直径12mm、長さ234mmのEPDMローラーを有する帯電ローラーを作製した。

【0502】得られた帯電ローラーは、EPDMローラー部の抵抗は、10⁵ Ω ・cmであり、硬度は、アスカC硬度で60度であった。

【0503】(帯電部材の製造例4) 直径6 mm、長さ264 mmのSUSローラーを芯金とし、芯金上に導電性ナイロン繊維をバイル地にしたテープを金属製の芯金にスパイラル状に巻き付けてロール状帯電ブラシを作製した。導電性ナイロン繊維は、ナイロン繊維にカーボンブラックを分散させて抵抗調整したものであり、繊維の太さは6デニール(300デニール/50フィラメント)であった。ブラシの繊維の長さは3 mm、ブラシ密度は1平方メートル当たり 1.5×10^8 本(1平方インチ当たり10万本)で植毛された物を用いた。得られた帯電ブラシロールの抵抗は、 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0504】次に、現像剤に含有されるトナー粒子の製造例、無機微粉末及び導電性微粉末の例について述べ、本発明の実施例に用いる現像剤の製造例について述べる。なお、物性の評価方法は以下の通りであった。

【0505】トナー粒子の体積平均粒径は、現像剤の粒度分布測定と同様に、フロー式粒子像分析装置によって測定される円相当径を「粒径」と定義し、円相当径 $0.6 \mu\text{m}$ 以上 $159.21 \mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の体積基準の粒度分布から求められる体積平均粒径を算出する。実際には、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000(東亜医用電子社製)を用いて体積平均粒径を算出した。

【0506】トナー粒子の抵抗は、底面積 2.26 cm^2 の円筒内に約 0.5 g の粉体試料を入れ、粉体試料の上下に配置された上下電極間に 15 kg の加重を行うと同時に 1000 V の電圧を印加し抵抗値を計測、その後正規化してトナー粒子の抵抗を算出した。

【0507】無機微粉末の1次粒子の個数平均径は、走査型電子顕微鏡により拡大撮影した現像剤の写真と、更に走査型電子顕微鏡に付属させたX線マイクロアナライザー(XMA)等の元素分析手段によって無機微粉末の含有する元素でマッピングされた現像剤の写真を対照し、トナー粒子表面に付着或いは遊離して存在している無機微粉末の1次粒子を100個以上測定し、個数平均径を算出することにより求めた。

【0508】無機微粉末の比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1(湯浅アイオニクス社製)を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて算出した。

【0509】導電性微粉末の抵抗は、底面積 2.26 cm^2 の円筒内に約 0.5 g の粉体試料を入れ、粉体試料の上下に配置された上下電極間に 15 kg の加重を行うと同時に 100 V の電圧を印加し抵抗値を計測、その後正規化して比抵抗を算出した。

【0510】導電性微粉末の粒度分布は、純水 10 ml に微量の界面活性剤を添加し、これに導電性微粉末の試料 10 mg を加え、超音波分散機(超音波ホモナイザー)にて10分間分散した後、リキッドモジュールを取

付けたコールター社製、LS-230型レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて、 $0.04 \sim 2000 \mu\text{m}$ を粒子径の測定範囲とし、測定時間90秒、測定回数1回で測定し、得られる体積基準の粒度分布から10%体積径 D_{10} 、50%体積径 D_{50} 及び90%体積径 D_{90} を算出した。

【0511】また、導電性微粉末は、走査型電子顕微鏡にて3000倍及び3万倍で、1次粒子及び凝集体の状態を観察した。

【0512】(トナー粒子の製造例1) 結着樹脂としてスチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸ブチルハーフエステル共重合体(ピーク分子量 3.5万、ガラス転移点温度 65°C) 100質量部、磁性粉としてのマグネタイト(磁場 795.8 kA/m 下で飽和磁化が $85 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化が $8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、抗磁力が 7 kA/m) 90質量部、サリチル酸誘導体の鉄化合物(負帯電性制御剤) 2質量部、及び無水マレイン酸変性ポリプロピレン(離型剤) 3質量部をブレンダーにて混合し、混合物を 130°C に加熱したエクストルーダーにより熔融混練し、得られた混練物を冷却後、粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎した。さらに、得られた微粉碎品をコアング効果を利用した多分割分級装置で厳密に分級して、体積平均粒径 $8.8 \mu\text{m}$ のトナー粒子1を得た。トナー粒子1の抵抗は、 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であった。

【0513】(トナー粒子の製造例2及び3) 微粉碎装置として、機械式粉碎装置を用い、得られるトナー粒子の円形度が高まるように粉碎条件を設定して粉碎する以外は、トナー粒子の製造例1と同様にして、体積平均粒径 $8.0 \mu\text{m}$ のトナー粒子2を得た。

【0514】また、得られるトナー粒子の円形度が更に高まるように機械式粉碎装置の粉碎条件を設定して粉碎を行い、厳密に分級を行うことで、体積平均粒径 $7.5 \mu\text{m}$ のトナー粒子3を得た。トナー粒子2及び3の抵抗は、いずれも $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であった。

【0515】(トナー粒子の製造例4) 磁性粉の代わりに、着色剤としてのカーボンブラック 5質量部を用い、負帯電性制御剤としてサリチル酸誘導体の鉄錯体 2質量部の代わりに、モノアゾ鉄錯体 1質量部を用いる以外はトナー粒子の製造例1と同様にして、体積平均粒径 $8.3 \mu\text{m}$ のトナー粒子4を得た。トナー粒子4の抵抗は、 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であった。

【0516】(トナー粒子の製造例5及び6) トナー粒子の製造例4で得られたトナー粒子4を、図7および図8に示すトナー球形化処理装置を用いて熱機械的衝撃力を粒子に繰り返して与えることにより球形化処理し、球形化処理の度合いを表2に示すように変えることで、 $0.60 \mu\text{m}$ 以上 $159.21 \mu\text{m}$ 未満の粒径範囲の体積基準の粒度分布から求められる体積平均粒径 $8.2 \mu\text{m}$ 及び $8.1 \mu\text{m}$ のトナー粒子5及び6を得た。トナー粒子

5及び6の抵抗は、いずれも $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であった。

【0517】(トナー粒子の製造例7) 粉碎、分級条件を変更する以外は、トナー粒子の製造例5と同様にし、体積平均粒径 $11.2 \mu\text{m}$ のトナー粒子7を得た。

【0518】上記各トナー粒子1～7の代表的物性値を表2に示す。

【0519】
【表2】

| トナー | 粒度分布 | | 円形度分布 | | 表面改質条件 | | |
|-----|-----------------------------|--|----------------------|------------|----------|-------------|-----------------------------------|
| | 体積平均粒径 (μm) | $1.00 \mu\text{m}$ 以上 $2.00 \mu\text{m}$ 未満 個数% | $a \geq 0.90$ 個数% | 標準偏差 SD | 周速 (m/s) | 改質時間 (分) | 機内最高 温度 ($^{\circ}\text{C}$) |
| 1 | 8.8 | 5.7 | 88.6 | 0.043 | 未処理 | | |
| 2 | 8.0 | 5.6 | 86.5 | 0.046 | 未処理 | | |
| 3 | 7.5 | 3.3 | 92.6 | 0.044 | 未処理 | | |
| 4 | 8.3 | 14.1 | 90.7 | 0.043 | 未処理 | | |
| 5 | 8.2 | 9.8 | 93.6 | 0.034 | 80 | 2 | 56 |
| 6 | 8.1 | 2.3 | 94.1 | 0.032 | 90 | 4 | 64 |
| 7 | 11.2 | 8.5 | 84.8 | 0.047 | 未処理 | | |

【0520】(無機微粉末の例1) ヘキサメチルジシラザンで処理した後にジメチルシリコーンオイル(シリカ100質量部に対して15質量部)で処理された疎水性乾式シリカ微粉末を無機微粉末A-1とした。この無機微粉末A-1の1次粒子の個数平均径は 12 nm 、BET比表面積は $120 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0521】(無機微粉末の例2) 疎水化処理を施していない乾式シリカ微粉末を無機微粉末A-2とした。この無機微粉末A-2の1次粒子の個数平均径は 10 nm 、BET比表面積は $300 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0522】(無機微粉末の例3) ヘキサメチルジシラ

ザンで処理した乾式シリカ微粉末を無機微粉末A-3とした。この無機微粉末A-3の1次粒子の個数平均径は 16 nm 、BET比表面積は $170 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0523】(無機微粉末の例4) ヘキサメチルジシラザンで処理した二酸化チタン微粉末を無機微粉末A-4とした。この無機微粉末A-4の1次粒子の個数平均径は 30 nm 、BET比表面積は $60 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0524】上記各無機微粉末A-1～A-4の代表的物性値を表3に示す。

【0525】

【表3】

| | 材質 | 一次粒径(nm) | BET (m^2/g) | 処理 |
|-----|--------|----------|----------------------------------|--------------------------|
| A-1 | 乾式シリカ | 10 | 160 | ヘキサメチルジシラザン処理後シリコーンオイル処理 |
| A-2 | 乾式シリカ | 10 | 300 | 疎水化処理なし |
| A-3 | 乾式シリカ | 16 | 170 | ヘキサメチルジシラザン処理 |
| A-4 | 二酸化チタン | 30 | 60 | ヘキサメチルジシラザン処理 |

【0526】(導電性微粉末の例1) アルミニウム元素を含有する、抵抗が $100 \Omega \cdot \text{cm}$ の酸化亜鉛微粉末を導電性微粉末B-1とした。

【0527】この導電性微粉末B-1は、1次粒子の個数平均径が 100 nm であり、一次粒子が凝集した粒子径が $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ の凝集体からなっていた。

【0528】この導電性微粉末B-1は、白色であり、

後述する実施例1の画像形成装置で画像露光に用いられるレーザービームスキャナーの露光光波長 740 nm にあわせて、波長 740 nm の光源及びX-Rite社製310T透過型濃度計を用いて、上記波長域における透過率を測定した透過率は35%であった。

【0529】(導電性微粉末の例2) 上記導電性微粉末B-1を風力分級することにより、抵抗が $400 \Omega \cdot \text{cm}$

mの酸化亜鉛微粉末を得た。これを導電性微粉末B-2とした。

【0530】この導電性微粉末B-2の740nmの波長における透過率は35%であった。この導電性微粉末B-2は、1次粒子の個数平均径が100nmであり、一次粒子が凝集した粒子径が1~5μmの凝集体からなっていた。

【0531】(導電性微粉末の例3)上記導電性微粉末B-2を解砕処理後風力分級することにより、抵抗が1500Ω・cmの酸化亜鉛微粉末を得た。これを導電性微粉末B-3とした。

【0532】この導電性微粉末B-3の740nmの波長における透過率は35%であった。この導電性微粉末B-3は、1次粒子の個数平均径が100nmであり、一次粒子とこの一次粒子が凝集した粒子径が0.5~3μmの凝集体とからなっていた。

【0533】(導電性微粉末の例4)上記導電性微粉末B-3を水系に分散して汙過を繰り返すことにより、白色の導電性微粉末を得た。得られた体積抵抗率が1500Ω・cmの導電性微粉末を導電性微粉末B-4とした。

【0534】この導電性微粉末B-4は白色であり、740nmの波長における透過率は35%であった。この導電性微粉末B-4は、1次粒子の個数平均径が100nmであり、一次粒子とこの酸化亜鉛一次粒子が凝集した粒子径が1~4μmの凝集体とからなっていたが、導電性微粉末B-3と比較して一次粒子の比率は明らかに減少していた。

【0535】(導電性微粉末の例5)抵抗が1×10⁵Ω・cmの酸化亜鉛微粉末を導電性微粉末B-5とし

た。この導電性微粉末B-5は青味のかかった白色を呈しており、740nmの波長における透過率は25%であった。

【0536】また、この導電性微粉末B-5は、1次粒子の個数平均径が1000nmであり、粒子径が0.2~1.5μmの一次粒子と粒子径が1~5μmの一次粒子の凝集体とからなっていた。

【0537】(導電性微粉末の例6)アルミニウム元素を含有する、抵抗が80Ω・cmの酸化亜鉛微粉末を導電性微粉末B-6とした。この導電性微粉末B-6は白色であり、740nmの波長における透過率は35%であった。

【0538】この導電性微粉末B-6は、1次粒子の個数平均径が200nmであり、一次粒子とこの一次粒子が凝集した粒子径が0.2~0.4μmの凝集体とからなっており、1μm程度以上の凝集体は見つからなかった。

【0539】(導電性微粉末の例7)抵抗が7×10⁴Ω・cmの酸化スズ微粉末を導電性微粉末B-7とした。この導電性微粉末B-7は白色であり、740nmの波長における透過率は30%であった。

【0540】この導電性微粉末B-7は、1次粒子の個数平均径が30nmであり、ほぼ一次粒子からなっており、導電性微粉末B-1~B-4のような強固に一次粒子が密着したような凝集体は見られず、1μm程度以上の凝集体は見つからなかった。

【0541】上記各導電性微粉末B-1~B-7の代表的物性値を下記表4に示す。

【0542】

【表4】

| | 材質 | 平均一次 粒子径(nm) | 粒度分布 | | | 抵抗 (Ω・cm) | 透過度 (%) |
|-----|------|-----------------|---------|---------|---------|--------------|------------|
| | | | D10(μm) | D50(μm) | D90(μm) | | |
| B-1 | 酸化亜鉛 | 100 | 1.79 | 5.37 | 10.14 | 100 | 35 |
| B-2 | 酸化亜鉛 | 100 | 1.21 | 2.90 | 4.77 | 400 | 35 |
| B-3 | 酸化亜鉛 | 100 | 1.00 | 2.14 | 3.56 | 1500 | 35 |
| B-4 | 酸化亜鉛 | 100 | 1.70 | 2.72 | 3.77 | 1500 | 35 |
| B-5 | 酸化亜鉛 | 1000 | 1.17 | 3.20 | 5.30 | 1.2×E5 | 25 |
| B-6 | 酸化亜鉛 | 200 | 0.24 | 0.45 | 0.71 | 80 | 35 |
| B-7 | 酸化スズ | 30 | 0.15 | 0.30 | 0.52 | 7.0×E4 | 30 |

【0543】<実施例1> (現像剤の製造例1)

トナー粒子の製造例1で得られた磁性トナー粒子1の100質量部に対し、無機微粉末A-1を1.55質量部及び導電性微粉末B-1を2.07質量部添加し、ミキサーで均一に混合して磁性現像剤1を得た。表5に示すように得られた磁性現像剤1は、無機微粉末を1.5質量%及び導電性微粉末を2.0質量%含有する現像剤である。

【0544】得られた磁性現像剤1の0.60μm以上

159.21μm未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布を図9のaに示す。また、この粒度分布から求められた値を表5に示す。これらの値は、フロー式粒子像分析装置として、FPIA-1000(東亜医用電子社製)を用いて前述した方法により求めた。

【0545】磁性現像剤1の磁場79.6kA/mにおける磁化の強さは、31Am²/kgであった。

【0546】<実施例2~4> (現像剤の製造例2~4)

上記現像剤の製造例1において、導電性微粉末B-1の含有量を表5に示すように5.0質量%、8.0質量%及び12.0質量%に変化させた以外は、上記現像剤の製造例1と同様にして磁性現像剤2~4を得た。

【0547】得られた磁性現像剤2~4の0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布を図9のb、c及びdに示す。

【0548】＜実施例5~8＞（現像剤の製造例5~8）

上記現像剤の製造例1において、表5に示すように導電性微粉末B-1の代わりに導電性微粉末B-2を用い、表5に示すように導電性微粉末の含有量を変化させた以外は、上記現像剤の製造例1と同様にして磁性現像剤5~8を得た。

【0549】得られた磁性現像剤5~8の0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布を図10のa、b、c及びdに示す。

【0550】＜比較例1＞（現像剤の製造例9）

上記現像剤の製造例1において、導電性微粉末B-1を2.0質量%含有させる代わりに、導電性微粉末B-2を12.0質量%含有させた以外は、上記現像剤の製造例1と同様にして磁性現像剤9を得た。

【0551】得られた磁性現像剤9の0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布を図10のeに示す。磁性現像剤9の0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布から求めた1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子は35.7個数%であった。

【0552】＜実施例9及び10＞（現像剤の製造例10及び11）

表5に示すように導電性微粉末B-1の代わりに導電性微粉末B-3またはB-4を用いた以外は、上記現像剤の製造例1と同様にして磁性現像剤10及び11を得た。

【0553】＜比較例2＞（現像剤の製造例12）

上記現像剤の製造例1において導電性微粉末B-1を2.0質量%含有させる代わりに、導電性微粉末B-5を1.0質量%含有させた以外は、上記現像剤の製造例1と同様にして磁性現像剤12を得た。

【0554】得られた磁性現像剤12の0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布から求めた1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子は13.0個数%であった。

【0555】＜比較例3及び4＞（現像剤の製造例13及び14）

上記現像剤の製造例12において、導電性微粉末B-5を2.0質量%または5.0質量%含有させた以外は、表5に示すように上記現像剤の製造例12と同様にして磁性現像剤13及び14を得た。

【0556】＜比較例5~7＞（現像剤の製造例15

~17）

上記現像剤の製造例1において、導電性微粉末B-1の代わりに表5に示すように導電性微粉末B-6またはB-7を2.0質量%或いは5.0質量%含有させる以外は、上記現像剤の製造例1と同様にして磁性現像剤15~17を得た。得られた磁性現像剤15の0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布から求めた1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子は11.2個数%、磁性現像剤16では9.6個数%、磁性現像剤17では8.8個数%であった。

【0557】＜比較例8＞（現像剤の製造例18）

上記現像剤の製造例1において、導電性微粉末を含有しないこと以外は、上記現像剤の製造例1と同様にして磁性現像剤18を得た。得られた磁性現像剤18の0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布を図9eに示す。得られた磁性現像剤18の0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布から求めた1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子は9.0個数%であった。

【0558】＜実施例11~14＞（現像剤の製造例19~22）

上記現像剤の製造例1において、無機微粉末A-1を1.5質量%含有させる代わりに、表5に示すように無機微粉末の種類及び含有量を変化させた以外は、上記現像剤の製造例1と同様にして磁性現像剤19~22を得た。

【0559】上記現像剤の製造例2~22において得られた現像剤の磁場79.6kA/mにおける磁化の強さは、いずれも29~32Am²/kgの範囲であった。

【0560】＜実施例15及び16＞（現像剤の製造例23及び24）

上記現像剤の製造例1において、トナー粒子1の代わりにトナー粒子の製造例2または3で得られた磁性トナー粒子2または3を用いた以外は、表5に示すように上記現像剤の製造例1と同様にして磁性現像剤23及び24を得た。

【0561】得られた磁性現像剤23及び24の磁場79.6kA/mにおける磁化の強さは、いずれも28Am²/kgであった。

【0562】＜実施例17＞（現像剤の製造例25）

上記現像剤の製造例1において、トナー粒子1の代わりにトナー粒子の製造例4で得られた非磁性のトナー粒子4を用い、無機微粉末及び導電性微粉末の種類及び含有量を表5に示すように変化させた以外は、上記現像剤の製造例1と同様にして非磁性現像剤25を得た。

【0563】＜実施例18及び19＞（現像剤の製造例26及び27）

上記現像剤の製造例25において、トナー粒子4の代わりにトナー粒子の製造例5または6で得られた非磁性の

トナー粒子5または6を用いた以外は、表5に示すように上記現像剤の製造例25と同様にして非磁性現像剤26及び27を得た。

【0564】＜比較例9＞（現像剤の製造例28）
上記現像剤の製造例1において、表5に示すようにトナー粒子1の代わりにトナー粒子の製造例7で得られた0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布において、3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子が16.0個数%、8.96 μ m以上の粒子が27.3個数%の非磁性のトナー粒子7を用い、無機微粉末A-1の代わりに無機微粉末A-4を1.0質量%含有させた以外は、上記現像剤の製造例1と同様にして非磁性現像剤28を得た。

【0565】上記各現像剤1～28の無機微粉末及び導

電性微粉末の含有量、0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布から求めた1.00 μ m以上2.00 μ m未満の粒径範囲の粒子個数%、2.00 μ m以上3.00 μ m未満の粒径範囲の粒子個数%、3.00 μ m以上8.96 μ m未満の粒径範囲の粒子個数%、8.96 μ m以上の粒子個数%及び3.00 μ m以上15.04 μ m未満の粒径範囲での変動係数、円形度が0.90以上である粒子の個数%及び円形度分布の標準偏差、0.6～3 μ mの粒径の導電性微粉末の個数、及び、現像剤の鉄粉との摩擦帯電量を下記表5に示す。

【0566】

【表5】

| 実施例 | 現像剤 製造例 | トナー 粒子 | 無機炭粉末 | | 導電性炭粉末 | | 粒度分布 | | | | 円形度分布 | | 導電性炭粉末 0.5~3 μ m 個数 (炭粉中トナー 粒子100個当り) | 帯電量 μ C/g |
|-------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|--|--|--|-----------------------|-------------------------|------------|--|------------------|
| | | | 含有量 質量% | 平均 質量% | 含有量 質量% | 平均 質量% | 100 μ m以上 200 μ m未満 の個数% | 200 μ m以上 300 μ m未満 の個数% | 300 μ m以上 800 μ m未満 の個数% | 800 μ m以上 の個数% | $\phi \geq 0.90$ 個数% | 標準偏差 SD | | |
| 実施例1 | 1 | 1 | A-1 | 1.5 | B-1 | 2.0 | 17.4 | 4.7 | 55.5 | 3.6 | 87.5 | 0.044 | 11 | -35.3 |
| 実施例2 | 2 | 1 | A-1 | 1.5 | B-1 | 8.0 | 20.1 | 6.4 | 45.3 | 2.9 | 88.4 | 0.045 | 20 | -30.3 |
| 実施例3 | 3 | 1 | A-1 | 1.5 | B-1 | 1.0 | 23.6 | 7.3 | 35.6 | 1.7 | 84.6 | 0.047 | 32 | -23.6 |
| 実施例4 | 4 | 1 | A-1 | 1.5 | B-1 | 12.0 | 28.8 | 7.8 | 29.8 | 1.5 | 83.7 | 0.048 | 41 | -17.8 |
| 実施例5 | 5 | 1 | A-1 | 1.5 | B-2 | 1.0 | 21.7 | 6.8 | 46.3 | 4.1 | 88.4 | 0.043 | 18 | -37.3 |
| 実施例6 | 6 | 1 | A-1 | 1.5 | B-2 | 2.0 | 24.0 | 8.6 | 34.3 | 2.1 | 83.1 | 0.043 | 33 | -38.6 |
| 実施例7 | 7 | 1 | A-1 | 1.5 | B-2 | 5.0 | 30.6 | 10.1 | 27.1 | 1.8 | 87.9 | 0.044 | 46 | -33.5 |
| 実施例8 | 8 | 1 | A-1 | 1.5 | B-2 | 8.0 | 34.6 | 11.1 | 18.0 | 1.1 | 87.2 | 0.044 | 78 | -26.6 |
| 比較例1 | 9 | 1 | A-1 | 1.5 | B-3 | 12.0 | 38.7 | 11.9 | 14.8 | 0.7 | 88.0 | 0.045 | 112 | -22.2 |
| 実施例9 | 10 | 1 | A-1 | 1.5 | B-3 | 2.0 | 23.1 | 9.2 | 24.6 | 1.5 | 88.4 | 0.043 | 51 | -34.0 |
| 実施例10 | 11 | 1 | A-1 | 1.5 | B-4 | 2.0 | 23.3 | 10.8 | 39.7 | 1.8 | 88.2 | 0.043 | 27 | -37.5 |
| 比較例2 | 12 | 1 | A-1 | 1.5 | B-5 | 1.0 | 13.0 | 14.1 | 60.9 | 4.8 | 88.0 | 0.044 | 6 | -34.1 |
| 比較例3 | 13 | 1 | A-1 | 1.5 | B-5 | 2.0 | 15.5 | 16.5 | 57.2 | 4.3 | 87.8 | 0.044 | 8 | -32.9 |
| 比較例4 | 14 | 1 | A-1 | 1.5 | B-5 | 5.0 | 21.3 | 21.9 | 48.7 | 3.6 | 87.0 | 0.045 | 18 | -27.8 |
| 比較例5 | 15 | 1 | A-1 | 1.5 | B-6 | 5.0 | 11.2 | 4.1 | 85.2 | 3.9 | 88.4 | 0.043 | 4 | -3.2 |
| 比較例6 | 16 | 1 | A-1 | 1.5 | B-7 | 2.0 | 9.6 | 3.3 | 88.8 | 4.2 | 88.6 | 0.043 | 2 | -6.7 |
| 比較例7 | 17 | 1 | A-1 | 1.5 | B-7 | 6.0 | 8.8 | 3.4 | 68.1 | 5.2 | 88.5 | 0.043 | 1 | -2.7 |
| 比較例8 | 18 | 1 | A-1 | 1.5 | — | — | 0.0 | 3.4 | 72.3 | 6.1 | 88.6 | 0.043 | 0 | -41.4 |
| 実施例11 | 19 | 1 | A-2 | 1.0 | B-2 | 2.0 | 22.9 | 8.4 | 37.4 | 2.8 | 88.0 | 0.043 | 28 | -28.7 |
| 実施例12 | 20 | 1 | A-2 | 1.5 | B-2 | 2.0 | 23.5 | 8.5 | 38.1 | 2.4 | 88.1 | 0.043 | 31 | -28.8 |
| 実施例13 | 21 | 1 | A-3 | 1.2 | B-2 | 2.0 | 23.0 | 8.3 | 37.5 | 2.5 | 88.1 | 0.043 | 29 | -32.2 |
| 実施例14 | 22 | 1 | A-4 | 1.0 | B-2 | 2.0 | 25.1 | 8.5 | 34.6 | 2.0 | 87.8 | 0.044 | 33 | -19.1 |
| 実施例15 | 23 | 2 | A-1 | 1.5 | B-2 | 2.0 | 23.9 | 8.7 | 34.1 | 2.5 | 88.5 | 0.045 | 38 | -39.5 |
| 実施例16 | 24 | 3 | A-1 | 1.2 | B-2 | 2.0 | 22.7 | 8.5 | 36.9 | 3.1 | 92.6 | 0.040 | 44 | -40.2 |
| 実施例17 | 25 | 4 | A-4 | 1.2 | B-2 | 3.0 | 31.2 | 8.2 | 32.7 | 2.0 | 90.7 | 0.043 | 23 | -60.3 |
| 実施例18 | 26 | 5 | A-4 | 1.2 | B-2 | 3.0 | 22.6 | 8.2 | 37.8 | 2.4 | 93.6 | 0.034 | 25 | -64.9 |
| 実施例19 | 27 | 6 | A-4 | 1.2 | B-2 | 3.0 | 20.4 | 7.8 | 39.2 | 4.1 | 94.1 | 0.032 | 27 | -68.4 |
| 比較例9 | 28 | 7 | A-4 | 1.0 | B-2 | 3.0 | 35.3 | 9.1 | 16.0 | 27.3 | 84.7 | 0.053 | 23 | -23.8 |

【0567】＜実施例20＞磁性現像剤1、帯電部材1を用いた画像形成方法の評価

図1は、本実施例の画像形成装置の構成を示す図である。この画像形成装置は、転写式電子写真プロセスを利用した現像兼クリーニングプロセス（クリーナーレスシステム）のレーザープリンター（記録装置）である。クリーニングブレードなどのクリーニング部材を有するクリーニングユニットを除去したプロセスカードリッジを有し、現像剤としては一成分系の磁性現像剤1を使用し、現像剤担持体上の現像剤層と像担持体が非接触となるよう配置される非接触現像の画像形成装置の例である。

【0568】（1）画像形成装置の構成

1は像担持体としての、感光体製造例1の回転ドラム型OPC感光体であり、時計方向（矢印の方向）に120 mm/secの周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。

【0569】2は接触帯電部材としての帯電部材製造例1の帯電ローラーである。帯電ローラー2は感光体1に対して弾性に抗して所定の押圧力で圧接させて配設してある。nは感光体1と帯電ローラー2の当接部である帯電当接部である。本実施例では、帯電ローラー2は感光体1との接触面である帯電当接部nにおいて対向方向（感光体表面の移動方向と逆方向）に120 mm/sec

cの周速度(相対移動速度比=200%)で回転駆動されている。即ち接触帯電部材としての帯電ローラー2の表面は感光体1の表面に対して速度差を有している。また、帯電ローラー2の表面には、塗布量がおよそ一層で均一になるように前記導電性微粉末の例1の導電性微粉末B-1が塗布されている。

【0570】また帯電ローラー2の芯金2aには帯電バイアス印加電源S1から-700Vの直流電圧が帯電バイアスとして印加される。本実施例では感光体1の表面は帯電ローラー2に対する印加電圧とほぼ等しい電位(-680V)に直接注入帯電方式によって一様に帯電処理される。

【0571】3はレーザーダイオード・ポリゴンミラー等を含むレーザービームスキャナ(露光器)である。このレーザービームスキャナは目的の画像情報の時系列電気デジタル画素信号に対応して強度変調されたレーザー光を出力し、該レーザー光で感光体1の一端帯電面を走査露光しする。この走査露光により回転感光体1に目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。

【0572】4は現像装置である。感光体1の表面の静電潜像がこの現像装置によりトナー画像として現像される。

【0573】本実施例の現像装置4は、現像剤4dとして負帯電性磁性1成分絶縁現像剤である現像剤製造例1の磁性現像剤1を用いる非接触型の反転現像装置である。現像剤4dにはトナー粒子1(t)及び導電性微粉末B-1(m)が含有されている。

【0574】4aは現像剤担持搬送部材としての、マグネットロール4bを内包させた直径16mmの非磁性現像スリーブである。この現像スリーブ4aは感光体1に対して320 μ mの離間距離をあけて対向配設し、感光体1との対向部である現像部(現像領域部)aにて感光体1の回転方向と順方向に感光体1の周速の110%の周速で回転させる。

【0575】この現像スリーブ4a上に弾性ブレード4cによって現像剤4dが薄層にコートされる。現像剤4dは弾性ブレード4cによって現像スリーブ4a上での層厚が規制されるとともに電荷が付与される。この時、現像スリーブ4aにコートされた現像剤量は、16g/m²であった。

【0576】現像スリーブ4aにコートされた現像剤4dは、現像スリーブ4aが回転することによって、感光体4dと該現像スリーブ4aの対向部である現像部aに搬送される。

【0577】また、現像スリーブ4aには現像バイアス印加電源S2より現像バイアス電圧が印加される。現像バイアス電圧として、-420VのDC電圧と、周波数1500Hz、ピーク間電圧1600V(電界強度5 \times 10⁶V/m)の矩形の交流電圧を重畳したものをを用いて、現像スリーブ4aと感光体1の間で1成分ジャンピ

ング現象を行なわせた。

【0578】5は接触転写手段としての中抵抗の転写ローラーであり、感光体1に98N/mの線圧で圧接させて転写ニップ部bを形成している。この転写ニップ部bに図示せぬ給紙部から所定のタイミングで記録媒体としての転写材Pが給紙され、かつ転写ローラー5に転写バイアス印加電源S3から所定の転写バイアス電圧が印加されることで、感光体1側のトナー像が転写ニップ部bに給紙された転写材Pの面に順次に転写されていく。

【0579】本実施例では転写ローラー5は抵抗が5 \times 10⁸ Ω cmのものをを用い、+2000Vの直流電圧を印加して転写を行う。即ち、転写ニップ部bに導入された転写材Pはこの転写ニップ部bを挟持搬送されて、その表面側に感光体1の表面に形成担持されているトナー画像が順次に静電気力と押圧力にて転写されていく。

【0580】6は熱定着方式等の定着装置である。転写ニップ部bに給紙されて感光体1側のトナー像の転写を受けた転写材Pは感光体1の表面から分離されてこの定着装置6に導入され、トナー像の定着を受けて画像形成物(プリント、コピー)として装置外へ排出される。

【0581】本実施例の画像形成装置はクリーニングユニットを除去しており、転写材Pに対するトナー像転写後の感光体1の表面に残留の転写残りの現像剤(転写残トナー粒子)はクリーナーで除去されることなく、感光体1の回転に伴い帯電部nを経由して現像部aに至り、現像装置4において現像兼クリーニング(回収)される。

【0582】本実施例の画像形成装置は、感光体1、帯電ローラー2、現像装置4の3つのプロセス機器を一括して画像形成装置本体に対して着脱自在のプロセカートリッジ7として構成している。8はプロセスカートリッジの着脱案内・保持部材である。

【0583】(2)導電性微粉末の挙動

現像装置4の現像剤4dに混入させた導電性微粉末mは、感光体1側の静電潜像の現像装置4による現像時に、トナー粒子tとともに適当量が感光体1側に移行する。

【0584】感光体1上のトナー画像、すなわちトナー粒子tは、転写部bにおいて転写バイアスの影響で記録媒体である転写材P側に引かれて容易に転移する。しかし、感光体1上の導電性微粉末mは導電性であるため転写材P側には容易には転移せず、感光体1上に実質的に付着保持されて残留する。

【0585】本発明においては、画像形成装置はクリーニング工程を有さないため、転写後の感光体1の表面に残存した転写残トナー粒子tおよび導電性微粉末mは、感光体1の回転に伴って感光体1と接触帯電部材である帯電ローラー2の当接部nに持ち運ばれて、帯電ローラー2に付着或いは混入する。従って、感光体1と帯電ローラー2との当接部nにこの導電性微粉末mが存在した

状態で感光体1の直接注入帯電が行なわれる。

【0586】この導電性微粉末mの存在により、帯電ローラー2にトナー粒子mが付着・混入した場合でも、帯電ローラー2の感光体1への緻密な接触性と接触抵抗を維持できるため、該帯電ローラー2による感光体1の直接注入帯電を行なわせることができる。

【0587】つまり、帯電ローラー2が導電性微粉末mを介して密に感光体1に接触し、導電性微粉末mが感光体1表面を隙間なく摺擦する。これにより帯電ローラー2による感光体1の帯電が、放電現象を用いない安定かつ安全な直接注入帯電が支配的となり、従来のローラー帯電等では得られなかった高い帯電効率を得られる。従って、帯電ローラー2に印加した電圧とほぼ同等の電位を感光体1に与えることができる。

【0588】また帯電ローラー2に付着或いは混入した転写残トナー粒子mは、帯電ローラー2から徐々に感光体1上に吐き出されて感光体1表面の移動に伴って現像部aに至り、現像装置4において現像兼クリーニング（回収）される。

【0589】現像兼クリーニングは、転写後に感光体1上に残留したトナー粒子を、画像形成工程の次回以降の現像時（現像後、再度帯電工程、露光工程を介した後の潜像の現像時）において、現像装置のかぶり取りバイアス（現像装置に印加する直流電圧と感光体の表面電位間の電位差であるかぶり取り電位差Vback）によって回収するものである。本実施例における画像形成装置のように反転現像の場合、この現像兼クリーニングは、現像バイアスによる感光体の暗部電位から現像スリーブにトナー粒子を回収する電界と、現像スリーブから感光体の明部電位へトナー粒子を付着させる（現像する）電界の作用でなされる。

【0590】また、画像形成装置が稼働されることで、現像装置4の現像剤に含有された導電性微粉末mが現像部aで感光体1表面に移行し、感光体1表面の移動に伴って転写部bを経て帯電部nに持ち運ばれることによって、帯電部nに新しい導電性微粉末mが逐次に供給され続けるため、帯電部nにおいて導電性微粉末mが脱落等で減少したり、帯電部nの導電性微粉末mが劣化するなどしても、帯電性の低下が生じることが防止されて良好な帯電性が安定して維持される。

【0591】かくして、接触帯電方式、転写方式、トナーリサイクルプロセスの画像形成装置において、接触帯電部材として簡易な帯電ローラー2を用いて均一な帯電性を低印加電圧で与えることができる。しかも帯電ローラー2の転写残トナー粒子により汚染されるにも関わらず、オゾンレスの直接注入帯電を長期に渡り安定に維持させることができ、均一な帯電性を与えることができる。よって、オゾン生成物による障害、帯電不良による障害等のない、簡易な構成、低コストな画像形成装置を得ることができる。

【0592】本実施例では現像装置は非接触型現像装置であるので、現像バイアスが感光体1に注入されることがなく、良好な画像を得ることが出来る。また、現像部aにおいて感光体1への電荷注入が生じないため、交流バイアスなど現像スリーブ4aと感光体1間に高電位差を持たせることが可能である。これにより導電性微粉末mが均等に現像されやすくなるため、均一に導電性微粉末mを感光体1表面に塗布し、帯電部で均一な接触を行い、良好な帯電性を得ることが出来き、良好な画像を得ることが可能となる。

【0593】帯電ローラー2と感光体1との接触面nに導電性微粉末mの潤滑効果（摩擦低減効果）により、帯電ローラー2と感光体1との間に容易に効果的に速度差を設けることが可能となる。この潤滑効果により帯電ローラー2と感光ドラム1との摩擦を低減し、駆動トルクが低減し、帯電ローラー2や感光ドラム1の表面の削れ或いは傷を防止できる。また、この速度差を設けることにより、帯電ローラー2と感光体1の相互接触面部（当接部）nにおいて導電性微粉末mが感光体1に接触する機会を格段に増加させ、高い接触性を得ることができる。よって、良好な直接注入帯電が得られ、良好な画像を安定して得ることが可能となる。

【0594】本実施例では、帯電ローラー2を回転駆動し、その回転方向は感光体1表面の移動方向とは逆方向に回転するように構成することで、帯電部nに持ち運ばれる感光体1上の転写残トナー粒子を、帯電ローラー2に一時的に回収し、帯電部nに介在する転写残トナー粒子の存在量を均す効果を得ている。このため、転写残トナー粒子の帯電当接部での偏在による帯電不良の発生が防止され、より安定した帯電性が得られる。

【0595】さらに、帯電ローラー2を逆方向に回転することによって、感光体1上の転写残トナー粒子を感光体1から一旦引き離した後、帯電を行なうことにより、優位に直接注入帯電を行なうことが可能である。また、導電性微粉末mの帯電ローラー2からの脱落を低減する効果が得られ、導電性微粉末mの帯電ローラー2からの過度の脱落による帯電性の低下を起こさない。

【0596】（3）評価

本実施例においては、23℃/60%RHの環境下で画出し試験を行った。具体的には、トナーカートリッジ内に150gの磁性現像剤1を充填して、5%カバレッジの画像を5000枚連続プリントして、トナーカートリッジ内で現像剤量が少なくなるまで画出しを行った。転写材としては75g/m²のA4コピー紙を用いた。この結果、現像性の低下は見られなかった。

【0597】また、5000枚の連続プリント後、帯電ローラー2上で感光体1との当接部nに対応する部分を観察したところ、微量の転写残トナー粒子が確認されるものの、ほぼ白色の導電性微粉末B-1で覆われており、介在量はおよそ3×10⁵個/mm²であった。

【0598】また、感光体1と帯電ローラー2との帯電当接部nに導電性微粉末B-1が存在した状態で、初期より5000枚の連続プリント後まで帯電不良に起因する画像欠陥を生じず、良好な直接注入帯電性が得られた。これは、導電性微粉末B-1の抵抗が十分に低いためと考えられる。

【0599】また、5000枚の連続プリント後の直接注入帯電後感光体電位は、印加帯電バイアス-700Vに対して-690Vであり、初期からの帯電性の低下は10Vと軽微であり、帯電性の低下による画像品質の低下は認められなかった。これは、像担持体として感光体製造例1の最表面層の体積抵抗が $5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の感光体を用いたことにより、静電潜像を維持することでシャープな輪郭の文字画像が得られ、5000枚の連続プリント後も十分な帯電性が得られる直接注入帯電を実現ができたものと考えられる。

【0600】更に、転写効率は初期及び5000枚の連続プリント後も非常に優れていた。転写後の感光体上に転写残トナー粒子量が少ないことを勘案しても、5000枚の連続プリント後の帯電ローラー2上での転写残トナー粒子が微量であったことと非画像部のカブリが少ないことより、現像での転写残トナー粒子の回収性が良好であったことが解る。これは、像担持体の表面の水に対する接触角が103度である感光体製造例1の感光体を用いたことも寄与していると考えられる。

【0601】更に、5000枚の連続プリント後も感光体上の傷は軽微であり、この傷に対応して画像上に生じる画像欠陥は実用上許容できるレベルに抑制されていた。

【0602】以下プリント画像の評価法に基づいて評価した結果を表6に示す。

(a) 画像濃度

初期及び5000枚の連続プリントアウトを終了した後、2日放置して再び電源を入れ、プリントアウトした1枚目の画像濃度により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」（マクベス社製）を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。評価結果を表6に示す。なお、表6中の各記号は、それぞれ以下の評価を意味する。

【0603】A：非常に良好で、グラフィックな画像まで高品位に表現するために十分な画像濃度（1.40以上）

B：良好で、ノングラフィックで高品位な画質を得るために十分な画像濃度（1.35以上乃至1.40未満）

C：普通で、文字を認識する上では十分として許容される画像濃度（1.20以上乃至1.35未満）

D：悪い。濃度が薄いとして許容されない画像濃度（1.20未満）

【0604】(b) 画像カブリ

初期及び5000枚の連続プリントアウトを終了した後

に、プリントアウト画像をサンプリングし、プリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度（%）を算出し、画像カブリを評価した。白色度は「リフレクトメータ」（東京電色社製）により測定した。評価結果を表6に示す。なお、表6中の各記号は、それぞれ以下の評価を意味する。

【0605】A：非常に良好で、肉眼では一般に認識されないカブリ（1.5%未満）

B：良好で、注意して見ないと認識できないカブリ（1.5%以上乃至2.5%未満）

C：普通。カブリを認識することは容易であるが、許容されるカブリ（2.5%以上乃至4.0%未満）

D：悪い。画像汚れとして認識され許容できないカブリ（4.0%以上）

【0606】(c) 転写効率

初期及び5000枚の連続プリントアウトを終了した後に、転写効率の評価を行った。転写効率はベタ黒画像形成時の感光体上の転写残トナー粒子を、マイラーテープによりテーピングしてはき取り、はき取ったマイラーテープを紙上に貼ったもののマクベス濃度から、マイラーテープのみを紙上に貼ったもののマクベス濃度を差し引いた数値で評価した。評価結果を表6に示す。なお、表6中の各記号は、それぞれ以下の評価を意味する。

【0607】

A：非常に良好（0.05未満）

B：良好（0.05以上乃至0.1未満）

C：普通（0.1以上乃至0.2未満）

D：悪い（0.2以上）

【0608】(d) 像担持体の帯電性

初期及び5000枚の連続プリントアウトを終了した後、現像器位置にセンサーを配置することにより、一様帯電後の感光体表面電位を測定し、その差分により像担持体の帯電性を評価した。評価結果を表6に示す。差分がマイナスに大きくなるほど像担持体の帯電性の低下が大きいことを示す。

【0609】(e) パターン回収不良

縦線の同一パターン（2ドット98スペースの縦線繰り返し）を連続プリントアウト後、ハーフトーン画像（2ドット3スペースの横線繰り返し）をプリントアウト試験を行い、ハーフトーン画像上に縦線のパターンに対応した濃淡が生じるかどうかを目視で評価した。評価結果を表6に示す。なお、表6中の各記号は、それぞれ以下の評価を意味する。

【0610】

A：非常に良好（未発生）

B：良好（わずかに濃淡の発生が見られるが、画像への影響はない）

C：普通（濃淡むらを生じるが、実用上許容レベルの範囲である）

D：悪い（濃淡むらが顕著で許容できない）

【0611】(f) 画像汚れ

画像汚れの評価は、定着後の画像を目視で観察し、以下の評価基準に基づいて評価を行なった。評価結果を表6に示す。

【0612】

- A：未発生。
 B：かすかに発生。画像への影響は極めて軽微である。
 C：ある程度発生。実用上許容できるレベルである。
 D：画像汚れが著しく、許容できない。

【0613】＜実施例21＞像担持体の表面の移動速度（プロセススピード）を120mm/secから180mm/secと速くして、帯電ローラー2の表面の移動速度を120mm/secから90mm/sec（感光体1との相対周速比を-200%から-150%）へ変更して、上記実施例20と同様にして評価を行った結果を表6に示す。プロセススピードが120mm/sec、帯電ローラー2の感光体1との周速が-200%の条件では未発生であったパターン回収不良と画像汚れが僅かながら発生しており、5000枚の連続プリントアウトによる像担持体の帯電性の低下も-20Vから-30Vと拡大した。プロセススピードが180mm/sec、帯電ローラー2の感光体1との周速が-150%の条件とすることで、帯電性が低下し、転写残トナー粒子の回収性が低下する傾向が見られた。

【0614】これは、以下の如き理由に起因するものと考えられる。プロセススピードが速くなると、一般には現像兼クリーニングにおける転写残トナー粒子の回収性が低下する。プロセススピードが速くなることで、転写残トナー粒子の一次帯電における帯電が不均一となり易いこと及び、現像にて回収された転写残トナー粒子の混入による現像剤の摩擦帯電性への影響を消すことが困難となる方向であることが理由として考えられる。特にこの傾向は、非接触現像法において顕著である。これは、接触現像法における転写残トナー粒子の回収では、現像剤担持体と像担持体との接触により静電氣的な力がより有効に働き、摺擦による物理的な力が働くため、プロセススピードの増大による転写残トナー粒子の回収性の低下を補い易いためと推測される。

【0615】また、直接注入帯電の帯電性も、プロセススピードの増大に伴い低下する傾向がある。帯電性が像担持体と導電性微粉末を介しての接触帯電部材との接触確率の低下或いは電荷を注入して像担持体を帯電させるための帯電時間の短縮のためと推測される。更に、前記接触確率を維持するためにプロセススピードの増大にあわせて、像担持体の移動速度に対する帯電部材の移動速度の比を維持或いは増大させると、トルクの大幅な増大がコストアップ要因となり、更に像担持体及び帯電部材の傷、帯電部材に付着或いは混入する転写残トナー粒子の飛散による機内汚染等の問題を生じ易くなる。

【0616】＜実施例22～24＞感光体の評価

実施例21で用いた感光体製造例1の感光体の代わりに、感光体製造例2～4で得られた感光体を用いる以外は、実施例21と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

【0617】感光体製造例2で製造された感光体を用いた実施例22では、実施例21と比較するとやや転写性に劣るものの良好な画像が得られた。

【0618】感光体製造例3で製造された感光体を用いた実施例23では、実施例21と比較するとややトナー画像の輪郭のシャープさが劣るが、それ以外はほぼ良好な性能を示した。

【0619】感光体製造例4で製造された感光体を用いた実施例24では、実施例21と比較すると初期から帯電効率が悪く、印加帯電バイアス電源-700Vに対し帯電後の感光体表面電位は初期から-660Vとやや劣った。

【0620】＜実施例25及び26＞帯電部材の評価
 実施例21で用いた帯電部材製造例1の帯電部材の代わりに、帯電部材製造例2又は3で得られた帯電部材を用いる以外は、実施例21と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

【0621】帯電部材製造例2で製造された帯電ローラーを用いた実施例25は、実施例21と比較すると、感光体と接触帯電部材との当接部における導電性微粉末の介在量がやや少なく、像担持体の帯電性には劣るものの良好な画像が得られた。

【0622】帯電部材製造例3で製造された帯電ローラーを用いた実施例26は、実施例22と比較すると、感光体と接触帯電部材との当接部における導電性微粉末の介在量が明らかに少なく、連続プリントアウト後は像担持体の帯電性低下に伴ってカブリが増加した。

【0623】＜実施例27～29＞磁性現像剤2～4の評価

実施例21で用いた磁性現像剤1の代わりに、表5に示す磁性現像剤2～4を用いる以外は、実施例21と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

【0624】磁性現像剤2を用いた実施例27は、実施例22と比較すると、更に像担持体の帯電の均一性に優れ、画像濃度の低下及びカブリの増加は見られなかった。磁性現像剤3を用いた実施例28は、現像剤の帯電量の低下に伴いやや転写性、転写残トナー粒子の回収性に劣り、パターンゴーストがやや悪かった。

【0625】磁性現像剤4を用いた実施例29は、現像剤の帯電量の低下に伴い、現像剤3を用いた実施例28と比較しても転写性、転写残トナー粒子の回収性に劣り、転写残トナー粒子の回収不足によるパターンゴーストが5000枚後では許容レベルぎりぎりであった。また、5000枚後の帯電ローラー上では、トナー粒子の付着が顕著だった。

【0626】＜実施例30～33＞磁性現像剤5～8

の評価

実施例21で用いた磁性現像剤1の代わりに、表5に示す磁性現像剤5～8を用いる以外は、実施例21と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

【0627】磁性現像剤5を用いた実施例30は、実施例21と比較すると初期からややカブリが多く、5000枚の連続プリント終了後の像担持体の帯電性の低下もやや大きい。概ね良好な画像が得られた。

【0628】磁性現像剤6及び7を用いた実施例31及び32は、像担持体の帯電性、転写残トナー粒子の回収性に非常に優れていた。

【0629】磁性現像剤8を用いた実施例33は、画像露光を遮光することに起因するカブリをやや生じたが、それ以外は概ね良好な画像が得られた。

【0630】＜比較例10＞ 磁性現像剤9の評価
実施例21で用いた磁性現像剤1の代わりに、表5に示す磁性現像剤9を用いる以外は、実施例21と同様に評価を行った。結果を表6に示す。磁性現像剤9を用いた比較例10は、実施例21と比較すると初期から画像濃度がやや薄く、5000枚の連続プリント後では明らかに画像濃度は薄く、許容できない画像であった。

【0631】＜実施例34及び35＞ 磁性現像剤10及び11の評価

実施例21で用いた磁性現像剤1の代わりに、表5に示す磁性現像剤11及び12を用いる以外は、実施例21と同様に評価を行った。

【0632】磁性現像剤8及び9を用いた実施例34及び35は、表6に示すように実施例21と比較しても、像担持体の帯電性、転写残トナー粒子の回収性に非常に優れていた。但し、磁性現像剤8を用いた実施例34は、連続プリントの初期100枚でややカブリが多かった。

【0633】＜比較例11＞ 磁性現像剤12の評価
実施例21で用いた磁性現像剤1の代わりに、表5に示す磁性現像剤12を用いる以外は、実施例21と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

【0634】磁性現像剤12を用いた比較例11は、実施例21と比較すると5000枚の連続プリント後では明らかに像担持体の帯電性が低下し、転写残トナー粒子の回収性に劣り、パターン回収不良は許容できない画像であった。

【0635】＜比較例12及び13＞ 磁性現像剤13及び14の評価

実施例21で用いた磁性現像剤1の代わりに、表5に示す磁性現像剤13及び14を用いる以外は、実施例21と同様に評価を行った。

【0636】磁性現像剤13及び14を用いた比較例12及び13は、表6に示すように実施例21と比較すると、像担持体の帯電性及び転写残トナー粒子の回収性に劣る。

【0637】＜比較例14～16＞ 磁性現像剤15～17の評価

実施例21で用いた磁性現像剤1の代わりに、表5に示す磁性現像剤15～17を用いる以外は、実施例21と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

【0638】磁性現像剤15及び16を用いた比較例14及び15は、共に実施例21と比較すると初期からカブリが多く、5000枚の連続プリント終了後は帯電部材表面には転写残トナー粒子の付着が多く、帯電部材と像担持体との当接部における導電性微粉末の介在量は明らかに少なく、像担持体の帯電性は大幅に低下した。

【0639】磁性現像剤17を用いた比較例16は、共に初期から画像濃度が低く、転写性にも劣り、カブリが多く、連続プリントの1000枚時に像担持体の帯電不良を生じ、プリントを中止した。

【0640】＜比較例17＞ 磁性現像剤18の評価
実施例21で用いた磁性現像剤1の代わりに、表5に示す磁性現像剤18を用いる以外は、実施例21と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

【0641】磁性現像剤18を用いた比較例17は、100枚の連続プリント時に像担持体の著しい帯電不良を生じた。帯電部材表面には転写残トナー粒子の付着があり、これ以上の評価を行うことができなかった。

【0642】＜実施例36～39＞ 磁性現像剤19～22の評価

実施例21で用いた磁性現像剤1の代わりに、表5に示す磁性現像剤19～22を用いる以外は、実施例21と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

【0643】磁性現像剤19を用いた実施例36は、初期から転写性に劣り、カブリもやや多く、5000枚の連続プリント終了後の像担持体の帯電性の低下もやや大きく、帯電部材表面には転写残トナー粒子の付着が多いが、概ね良好な画像が得られた。

【0644】磁性現像剤20を用いた実施例37は、磁性現像剤19を用いた実施例36と比較すると転写性、カブリ共に改善されるが、像担持体の帯電性の低下及びパターン回収不良は磁性現像剤1を用いた実施例21よりも劣った。

【0645】磁性現像剤21及び22を用いた実施例38及び39は、実施例21と比較すると5000枚の連続プリント終了後の像担持体の帯電性の低下もやや大きく、帯電部材表面には転写残トナー粒子の付着が多いが、概ね良好な画像が得られた。

【0646】＜実施例40及び41＞ 磁性現像剤23及び24の評価

実施例21で用いた磁性現像剤1の代わりに、表5に示す磁性現像剤23及び24を用いる以外は、実施例21と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

【0647】磁性現像剤23を用いた実施例40は、初期からカブリがやや少なく、5000枚の連続プリント

終了後の像担持体の帯電性の低下も十分に小さく、良好な画像が得られた。

【0648】磁性現像剤24を用いた実施例41は、実施例21と比較すると初期からカブリが少なく、500枚の連続プリント終了後の像担持体の帯電性の低下も十分に小さく、帯電性及び転写残トナー粒子の回収性に優れた良好な画像が得られた。

【0649】＜実施例42＞ 非磁性現像剤25、帯電部材の製造例4で製造された帯電ブラシを用いた画像形成方法の評価

図2は本実施例の画像形成装置の構成を示す図である。この画像形成装置は、転写式電子写真プロセスを利用した現像兼クリーニングプロセスを利用したレーザープリンター（記録装置）である。クリーニングユニットを有さず、小径ドラム状感光体の採用により小型化された、画像形成装置に対して着脱自在のプロセスカードリッジを有する。現像剤としては非磁性一成分系現像剤である非磁性現像剤25を使用し、現像剤担持体上の現像剤層と像担持体が非接触に配置される非接触現像である。

【0650】（1）画像形成装置の構成

21は像担持体としての、感光体製造例1の直径24mmの回転ドラム型のOPC感光体であり、矢印の時計方向に60mm/secの周速度（プロセススピードは60～150mm/secの範囲で変速可能としてある）をもって回転駆動される。

【0651】22は接触帯電部材としての帯電部材の製造例4で製造された導電性ブラシローラー（以下、帯電ブラシと記す）である。帯電ブラシ22は、帯電ブラシ22と感光体21との帯電当接部nにおいて、帯電ブラシ22の表面の移動方向と感光体21の表面の移動方向とが逆方向となるように、感光体の周速に対して相対周速比150%で回転駆動される。また、帯電当接部nに導電性微粉末（現像剤7に含有される導電性微粉末B-3）が介在した状態で、帯電ブラシ22の芯金22aに帯電バイアス印加電源S1より700Vの直流電圧が帯電バイアスとして印加され、感光体21の表面を直接注入帯電方式にて一様に帯電処理する。一様帯電処理後の感光体21の表面電位は-680Vになる。

【0652】23は潜像形成手段としてのレーザービームスキャナーである。このレーザービームスキャナーは、目的の画像情報の時系列電気デジタル画素信号に対応して強度変調されたレーザー光を出力し、該レーザー光で感光体21の一様帯電面を走査露光する。この走査露光により感光体21の面に目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。

【0653】24は現像装置である。感光体21の表面の静電潜像が、この現像装置によりトナー画像として現像される。

【0654】現像装置24は、現像剤としてトナー粒子の製造例4で得られたトナー粒子4に無機微粉末A-4

及び導電性微粉末B-1を外添添加して得られた非磁性現像剤25を用いた負帯電性非磁性1成分系絶縁性現像剤を用いた非接触型の反転現像装置である。

【0655】24aは現像剤担持部材としての、カーボンブラックを分散して抵抗を調整したシリコンゴムからなる直径16mmの中抵抗ゴムローラーからなる現像ローラーである。この現像剤担持体24aは、感光体21に対して300μmの離間距離を設定して配置した。

【0656】この現像剤担持体24aは、感光体21との対向部において、感光体21の表面の移動方向と現像剤担持体24aの表面の移動方向とが順方向になるように、感光体21の回転周速に対し150%の周速で回転させる。すなわち、現像剤担持体24aの表面における移動速度は90mm/sであり、感光体21表面に対する相対速度は30mm/sである。

【0657】現像剤担持体24aに現像剤を塗布する手段として、現像部分に塗布ローラー24bを設け、該現像剤担持体24aに当接させた。現像剤担持体24aと塗布ローラー24bとの接触部において、塗布ローラー24bの表面が移動する方向は、現像剤担持体24aの表面が移動する方向（回転方向）に対して、カウンター方向に移動する方向（回転方向は同方向）に回転させることにより、現像剤を現像剤担持体上24aに供給及び塗布する。塗布ローラー24bは、バイアスが印加されている芯金と芯金上に中抵抗の弾性層を形成した抵抗103～108Ω・cmのローラー部材である（塗布ローラー24bの抵抗は、帯電部材としての帯電ローラーと同様にして測定することができる）。塗布ローラー24bにバイアスを印加する構成により、塗布ローラー24b表面の電位は-500Vに制御され、現像剤の供給及びはぎ取りを制御している。

【0658】更に、該現像剤担持体24a上現像剤のコート層制御のために、現像剤規制部材24cとしてのSUS316をL字形に曲げ加工した非磁性ブレードを現像剤担持体24aに当接させる。

【0659】現像器24に収納されている現像剤は、現像剤塗布ローラー24b及び塗布ブレード24cにより、現像剤担持体である現像ローラー24a上に塗布されるとともに電荷を付与される。この時、現像ローラー24aにコートされた現像剤量は、9g/m²であった。

【0660】現像ローラー24aにコートされた現像剤は、現像ローラー24aが回転することにより、感光体21と現像ローラー24aの対向部である現像部に搬送される。

【0661】また、現像ローラー24aには、現像バイアス印加電源S2より現像バイアス電圧が印加される。現像バイアス電圧としては、-400Vの直流電圧と、周波数2000Hz、ピーク間電圧1800V（電界強度6.0×10⁶V/m）の矩形の交流電圧を重ねた

ものを用い、現像ローラー24aと感光体21の間で非磁性1成分ジャンピング現象を行なわせた。

【0662】25は接触転写手段としての中抵抗の転写ローラー（ローラー抵抗値は $5 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ ）であり、感光体21に98N/mの線圧で圧接させて転写ニップ部を形成させた。この転写ニップ部に記録媒体としての転写材Pが給紙され、かつ転写ローラー25に転写バイアス印加電源S3から+2800VのDC電圧を転写バイアスとして印加することで、感光体21側のトナー像を転写ニップ部に給紙された転写材Pの面に順次に転写していく。即ち、転写ニップ部に導入された転写材Pはこの転写ニップ部を挟持搬送されて、その表面側に感光体21の表面に形成担持されているトナー画像を順次に静電気力と押圧力にて転写していく。26は熱定着方式等の定着装置である。面状発熱体26aから耐熱性無端ベルト26bを介して加熱されると同時に、加圧ローラー26cによる加圧により加熱加圧定着を行う定着装置の例である。転写ニップ部に給紙されて感光体21側のトナー像の転写を受けた転写材Pは、感光体21の表面から分離されてこの定着装置26に導入され、トナー像の定着を受けて画像形成物（プリント、コピー）として装置外へ排出される。

【0663】本実施例のプリンターでは、転写材Pに対するトナー像転写後の感光体21の表面に残留の転写残トナー粒子は、クリーナーで除去されることなく感光体21の回転に伴い帯電部を経由して現像部に至り、現像装置24において現像兼クリーニング（回収）される。

【0664】27はプリンター本体に対して着脱自在のプロセカートリッジである。本実施例のプリンターは、感光体21（像担持体）、帯電ブラシ22（接触帯電部材）、現像装置24の3つのプロセス機器を一括してプリンター本体に対して着脱自在のプロセカートリッジとして構成してある。

【0665】なお、28はプロセカートリッジの着脱案内・保持部材である。

【0666】（2）評価

本実施例においては、23℃/60%RHの環境下で画出し試験を行った。具体的には、トナーカートリッジ内に100gの非磁性現像剤25を充填して、5%カバレージの画像を5000枚連続プリントして、トナーカートリッジ内で現像剤量が少なくなるまで画出しを行った。

【0667】初期からの5000枚の連続プリントを通じて、更には5000枚の連続プリント後の2日放置した後のプリントでも画像濃度の低下は見られなかった。

【0668】また、5000枚の連続プリント後、帯電ブラシ22上で感光体21との当接部に対応する部分を観察したところ、微量の転写残トナー粒子が確認されるものの、導電性微粉末B-1で覆われていた。

【0669】また、感光体21と帯電ブラシ22との当

接部に導電性微粉末B-1が存在した状態で、かつ導電性微粉末B-1の抵抗が十分に低いために、初期より5000枚の連続プリント後まで帯電不良に起因する画像欠陥を生じず、良好な直接注入帯電性が得られた。

【0670】また、転写効率は、感光体製造例1の感光体を使用したこととあいまって、初期及び5000枚の連続プリント後も非常に優れていた。転写後の感光体上に転写残トナー粒子量が少ないことを勘案しても、5000枚の連続プリント後の帯電ブラシ22上での転写残トナー粒子が微量であったことと、非画像部のカブリが少ないことより、現像装置での転写残トナー粒子の回収性が良好であったことが解る。

【0671】評価結果を表6に示す。

【0672】＜実施例43＞像担持体の移動速度（プロセススピード）を60mm/secから120mm/secと速くして、帯電ブラシ22と感光体1との周速比を-150%から-133%へ変更する以外は実施例42と同様にして、評価を行った結果を表6に示す。プロセススピードが60mm/sec、帯電ブラシ22の感光体1との周速が-150%の条件では未発生であったパターン回収不良と画像汚れが、像担持体の移動速度のアップに伴い僅かながら発生しており、5000枚の連続プリントアウトによる像担持体の帯電性の低下も-20Vから-40Vと拡大した。プロセススピードが速くなり、帯電ブラシ22の感光体1との周速比を-133%の条件とすることで、像担持体の帯電性が低下し、転写残トナー粒子の回収性が低下する傾向が見られた。

【0673】＜実施例44及び45＞非磁性現像剤26及び27の評価

非磁性現像剤25の代わりに、表5に示す非磁性現像剤26または27を用いる事以外は、実施例43と同様に評価を行った。結果を表6に示す。非磁性現像剤26を用いた実施例44は、像担持体の帯電性及び転写残トナー粒子の回収性に優れた画像欠陥のない良好な画像が得られ、転写残トナー粒子は実施例43よりも少なかった。

【0674】非磁性現像剤27を用いた実施例45は、上記実施例43よりも更に像担持体の帯電性及び転写残トナー粒子の回収性に優れた画像欠陥のない良好な画像が得られた。

【0675】＜比較例18＞非磁性現像剤28の評価
実施例43で用いた非磁性現像剤25の代わりに、表5に示す非磁性現像剤28を用いる以外は、実施例43と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

【0676】非磁性現像剤28を用いた比較例18は、実施例43と比較すると初期から画像濃度がやや薄かった。また、5000枚の連続プリント後では明らかに画像濃度は薄く、カブリも大幅に増加し、解像性が明らかに低下した画像となった。

【0677】

【表6】

| | 像担持体 (感光体) | 接触帯電 部材 | 現像剤 | 画像温度 | | カブリ | | 転写効率 | | 帯電性ΔV 5000枚後 | パターン 回収不良 5000枚後 | 画像汚れ 5000枚後 |
|-------|---------------|------------|-------|------|--------|-----|--------|------|--------|-----------------|------------------------|----------------|
| | | | | 初期 | 5000枚後 | 初期 | 5000枚後 | 初期 | 5000枚後 | | | |
| 実施例20 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例1 | A | A | A | A | B | B | -20 | A | A |
| 実施例21 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例1 | A | A | A | A | B | B | -30 | B | B |
| 実施例22 | 製造例2 | 製造例1 | 製造例1 | A | A | A | B | C | C | -30 | C | C |
| 実施例23 | 製造例3 | 製造例1 | 製造例1 | A | A | B | A | B | B | -30 | B | B |
| 実施例24 | 製造例4 | 製造例1 | 製造例1 | A | A | B | C | C | C | -40 | C | C |
| 実施例25 | 製造例1 | 製造例2 | 製造例1 | A | A | A | B | B | B | -40 | B | B |
| 実施例26 | 製造例1 | 製造例3 | 製造例1 | A | A | B | C | B | B | -50 | C | C |
| 実施例27 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例2 | A | A | A | A | B | B | -20 | B | B |
| 実施例28 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例3 | B | A | A | A | B | B | -10 | B | C |
| 実施例29 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例4 | B | C | B | B | B | B | -20 | B | C |
| 実施例30 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例5 | A | A | A | A | B | B | -30 | B | B |
| 実施例31 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例6 | A | A | A | A | B | B | -10 | A | B |
| 実施例32 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例7 | A | A | A | A | B | B | -10 | A | B |
| 実施例33 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例8 | B | B | B | A | B | B | -20 | B | C |
| 実施例34 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例10 | B | A | B | C | B | B | -40 | B | B |
| 実施例35 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例11 | A | A | A | B | B | B | -10 | A | A |
| 実施例36 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例19 | B | C | A | A | C | C | -30 | B | B |
| 実施例37 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例20 | C | C | B | A | C | C | -30 | B | B |
| 実施例38 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例21 | A | A | A | A | B | B | -30 | B | B |
| 実施例39 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例22 | B | B | A | A | C | C | -30 | B | B |
| 実施例40 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例23 | A | A | A | B | A | A | -20 | A | B |
| 実施例41 | 製造例1 | 製造例4 | 製造例24 | A | A | A | A | A | A | -10 | A | A |
| 実施例42 | 製造例1 | 製造例4 | 製造例25 | B | B | A | A | B | B | -20 | A | A |
| 実施例43 | 製造例1 | 製造例4 | 製造例25 | B | B | A | B | B | B | -40 | B | B |
| 実施例44 | 製造例1 | 製造例4 | 製造例26 | A | A | A | B | A | A | -30 | A | B |
| 実施例45 | 製造例1 | 製造例4 | 製造例27 | A | A | A | A | A | A | -20 | A | A |
| 比較例10 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例9 | D | C | B | C | C | C | -70 | C | D |
| 比較例11 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例12 | A | A | A | A | C | C | -120 | D | C |
| 比較例12 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例13 | B | B | A | A | B | B | -70 | C | D |
| 比較例13 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例14 | B | C | B | A | B | B | -50 | C | C |
| 比較例14 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例15 | D | C | B | D | C | D | -30 | D | D |
| 比較例15 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例16 | C | D | B | B | D | D | -80 | D | D |
| 比較例16 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例17 | D | D | B | D | D | D | -40 | D | D |
| 比較例17 | 製造例1 | 製造例1 | 製造例18 | A | B | A | A | C | C | -150 | D | C |
| 比較例18 | 製造例1 | 製造例4 | 製造例28 | C | D | C | B | D | D | -80 | D | D |

【0678】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、転写残トナー粒子の回収性に優れた現像兼クリーニング画像形成方法が可能となり、特に、従来は困難であった非接触型現像法を適用した場合にも画像品位に優れた現像兼クリーニング画像形成方法を可能とする現像剤が得られる。

【0679】また、接触帯電方式、転写方式、トナーリサイクルプロセスの画像形成方法において、潜像形成への障害が抑制され、転写残トナー粒子の回収性に優れ、パターンゴーストが十分に抑制された現像兼クリーニング画像形成方法を提供することが可能となる。

【0680】また、接触帯電部材への導電性微粉末の供給性を制御し、転写残トナー粒子の付着・混入による帯電障害に打ち勝って像担持体の帯電を良好に行うことができる画像形成方法を提供することが可能となる。

【0681】また、接触帯電部材として簡易な部材を用いることができ、接触帯電部材の転写残トナー粒子による汚染にかかわらず、低印加電圧でオゾンレスの直接注入帯電を長期に渡り安定に維持させることができ、しかも像担持体に均一な帯電性を与えることができる。従っ

て、オゾン生成物による障害、帯電不良による障害等のない、簡易な構成、低コストな画像形成方法を得ることができる。

【0682】更に、導電性微粉末を帯電部材と像担持体との当接部に介在させることによる長期に渡って繰り返し使用された場合での、像担持体上の傷を大幅に減少でき、画像上の画像欠陥を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例における画像形成装置の概略を示す構成図。

【図2】 本発明の実施例における画像形成装置の概略を示す構成図。

【図3】 各帯電部材の帯電特性を示すグラフ。

【図4】 空間周波数による人の視覚特性を示すグラフ。

【図5】 本発明において用いた現像剤の帯電量測定装置の概略を示す模式図。

【図6】 本発明の像担持体としての感光体の層構成を示す模式図。

【図7】 本発明の実施例において用いたトナー粒子球形化装置の概略を示す構成図。

【図8】 本発明の実施例において用いたトナー粒子球形化装置の処理部の模式図。

【図9】 本発明の実施例及び比較例の現像剤のフロー式粒度分布測定装置による0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布。

【図10】 本発明の実施例及び比較例の現像剤のフロー式粒度分布測定装置による0.60 μ m以上159.21 μ m未満の粒径範囲の個数基準の粒度分布。

【符号の説明】

1、21 感光体（像担持体、被帯電体）
2 帯電ローラー（接触帯電部材）

3、23 レーザービームスキャナー（潜像形成手段、露光装置）

4、24 現像装置

4a 現像スリーブ（現像剤担持体）

4c 弾性ブレード（現像剤層厚規制部材）

5、25 転写ローラー（転写部材）

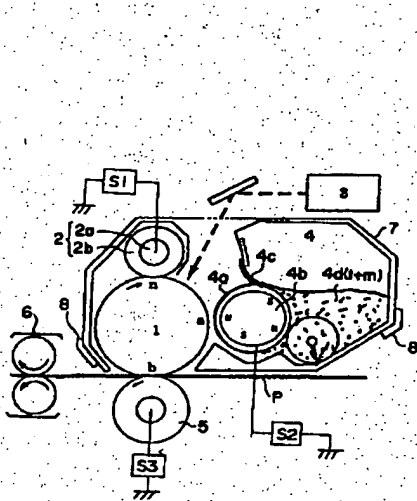
6、26 定着装置

7、27 プロセカートリッジ

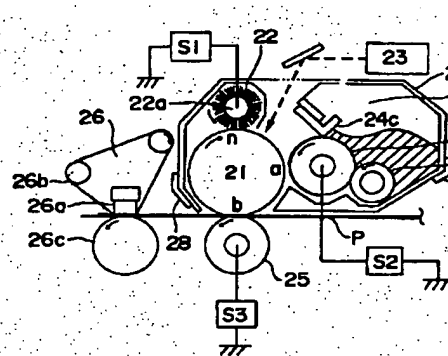
22 帯電ブラシ（接触帯電部材）

24a 現像ローラー（現像剤担持体）

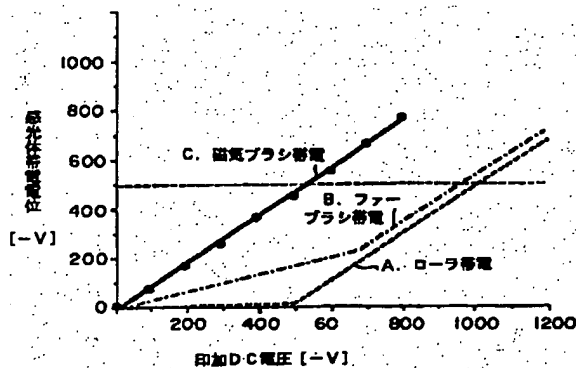
【図1】



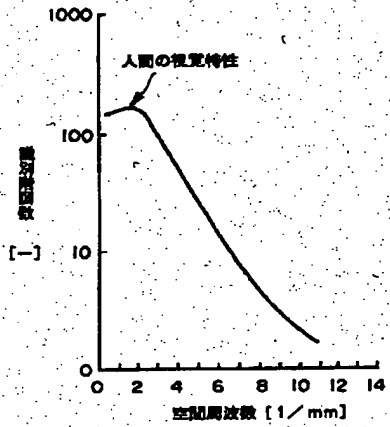
【図2】



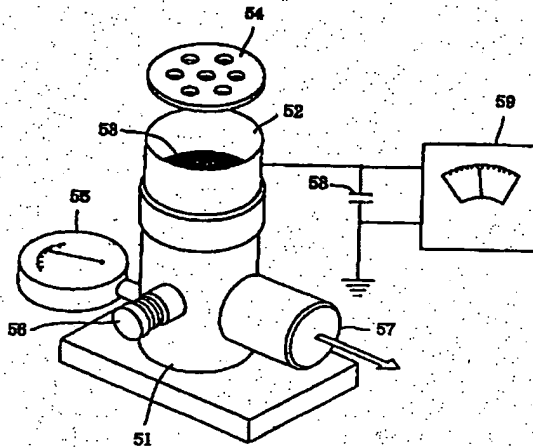
【図3】



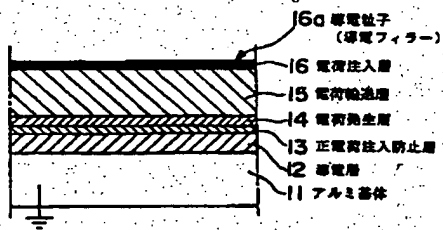
【図4】



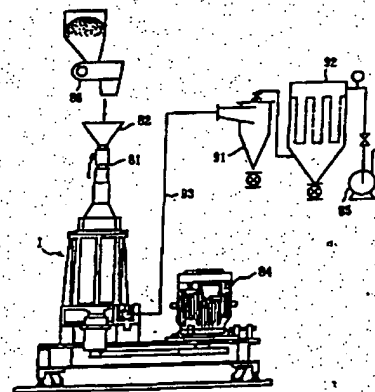
【図5】



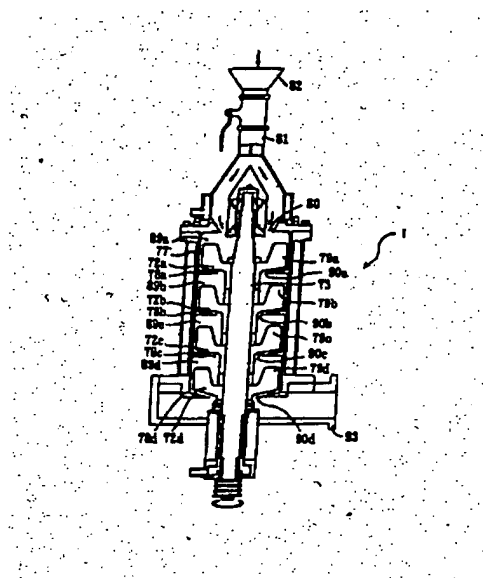
【図6】



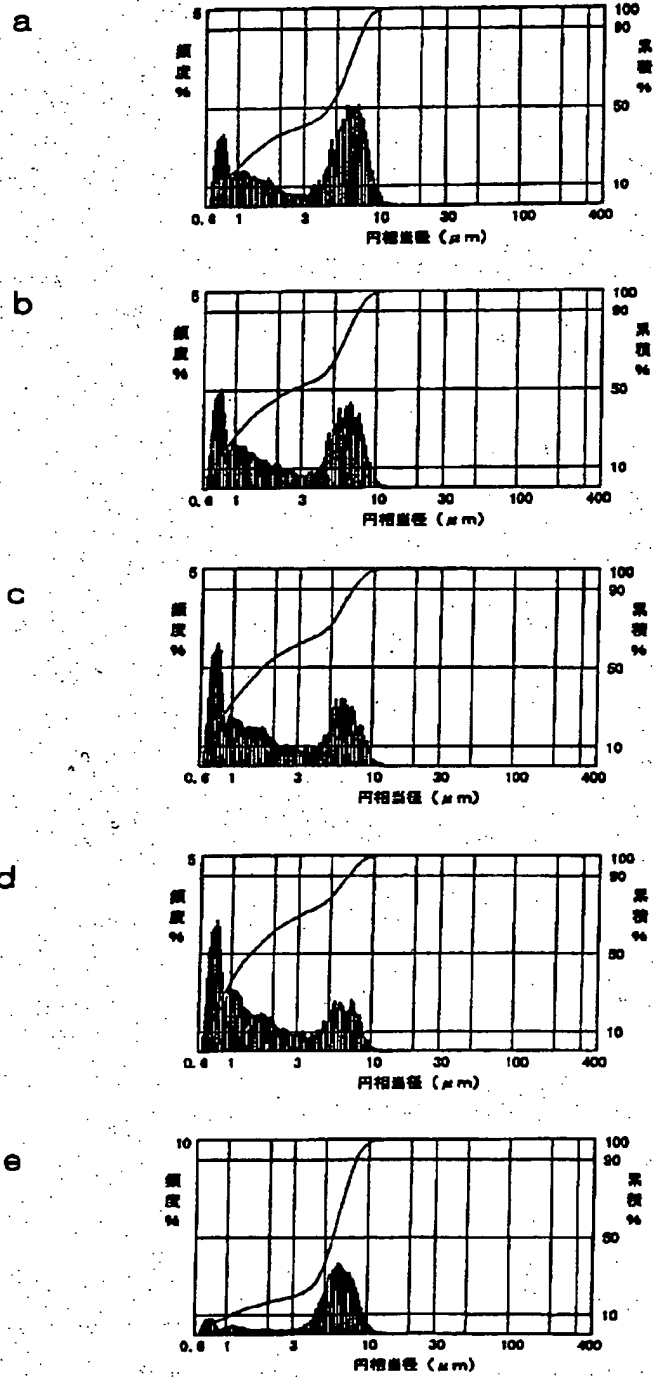
【図7】



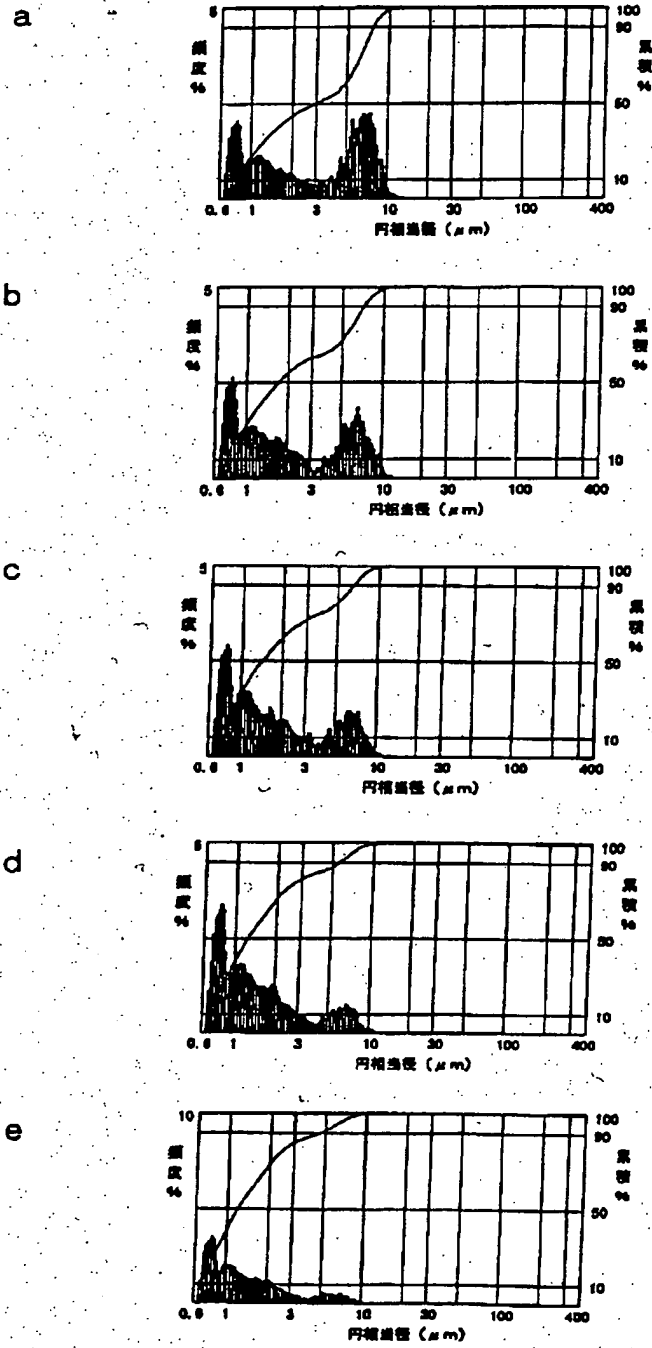
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーム (参考) |
|----------------------------|-------|--------------|----------|
| G 0 3 G 5/05 | 1 0 3 | G 0 3 G 5/05 | 1 0 3 A |
| | 1 0 4 | | 1 0 3 B |
| | | | 1 0 4 A |
| | | | 1 0 4 B |
| 5/147 | | 5/147 | |
| | 5 0 3 | | 5 0 3 |
| | 5 0 4 | | 5 0 4 |
| 9/083 | | 15/02 | 1 0 2 |
| 9/09 | | 15/16 | |
| 21/18 | | 9/08 | 1 0 1 |
| 15/02 | 1 0 2 | | 3 6 1 |
| 15/16 | | 15/00 | 5 5 6 |

F ターム (参考) 2H003 BB11 BB16 CC05 EE12
 2H005 AA08 CA12 CB12 CB13 EA01
 EA02 EA05 EA07
 2H032 AA05 BA07
 2H068 FA27
 2H071 BA04 BA13 DA06 DA08 DA15